

Львівський національний університет імені Івана Франка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

УДК 538.931+538.935

Магістерська робота на тему:

**Теплофізичні властивості розплавів Sn-Ag-Cu з нанорозмірними
керамічними домішками**

Виконав студент групи ФзФм-22
спеціальності 104 Фізика та астрономія
Повержук В.О.
Керівник: професор Плевачук Ю.О.
Рецензент: ст. науковий співробітник Ромака
Л.П.

м. Львів – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

У широкому температурному інтервалі твердого і рідкого станів досліджено вплив нанорозмірних керамічних домішок на електропровідність сплавів на основі Sn-Ag-Cu. Експериментальні дослідження електропровідності розплавів проводили 4-точковим контактним методом. Результати досліджень виявили, що ця характеристика є дуже чутливою навіть до невеликої кількості домішкових елементів. Встановлено, що додавання керамічних наночастинок SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 знижує абсолютні значення електропровідності. Експериментальні криві залежності електропровідності від температури апроксимовано поліномом другого степеня. Результати пояснено зростанням кількості кристалічних дефектів, які є центрами розсіювання електронів провідності в металах, і зумовлюють зниження електропровідності.

Ключові слова: Sn-Ag-Cu, електропровідність, керамічні наночастинок, розплави, високі температури.

ABSTRACT

The influence of nanosized ceramic impurities on the electrical conductivity of Sn-Ag-Cu-based alloys has been studied in a wide temperature range of solid and liquid states. Experimental studies of the electrical conductivity of the melts were performed by the 4-point contact method. The results of research have shown that this characteristic is very sensitive even to a small number of impurity elements. It is established that the addition of SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 and Al_2O_3 ceramic nanoparticles reduces the absolute values of electrical conductivity. The experimental curves of the dependence of electrical conductivity on temperature are approximated by a polynomial of the second degree. The results are explained by the increase in the number of crystalline defects, which are the centers of scattering of conduction electrons in metals, and cause a decrease in electrical conductivity.

Keywords: Sn-Ag-Cu, electrical conductivity, ceramic nanoparticles, melts, high temperatures.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----------|
| Перелік умовних позначень та скорочень..... | 4 |
| Вступ..... | 5 |
| Розділ 1. Електропровідність сплавів..... | 7 |
| 1.1. Електропровідність рідких металів..... | 7 |
| 1.2. Електропровідність рідких сплавів..... | 12 |
| 1.3. Вплив домішок керамічних наночастинок на мікроструктуру та механічні властивості сплавів Sn–Ag–Cu..... | 15 |
| Розділ 2. Методика експериментальних досліджень..... | 22 |
| 2.1. Дослідження електрофізичних властивостей..... | 22 |
| 2.2. Установка для дослідження електропровідності..... | 23 |
| 2.3. Особливості процесу вимірювання електропровідності..... | 29 |
| Розділ 3. Результати досліджень та їхнє обговорення..... | 34 |
| 3.1. Вплив домішок керамічних наночастинок на електропровідність сплавів Sn–Ag–Cu..... | 34 |
| Висновки..... | 43 |
| Список використаних джерел..... | 44 |
| Додаток..... | 46 |

Перелік умовних позначень та скорочень

НЧ – наночастинки

σ – електропровідність

ρ – питомий електричний опір

T_m – температура плавлення

T_R – температура ліквідусу

T_S – температура солідусу

K_{ij} – геометричний фактор вимірювальної комірки

ІМС – інтерметалева сполука

e – заряд електрона

m – маса електрона

U_F – швидкість електронів на поверхні Фермі

λ – довжина вільного пробігу електрона

SAC – Sn–Ag–Cu

SAC387 – $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ ат. %, $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ мас. %

Вступ

Електропровідність є важливим кінетичним коефіцієнтом, що дає інформацію про електричні властивості розплавів. Методи вимірювання електропровідності можна розділити на дві великі групи: контактні та безконтактні, кожен з яких має свої переваги та недоліки.

Всі безконтактні методи вимірювання електропровідності розплавів базуються на наведенні вихрових струмів у зразку при зміні магнітного поля і застосовуються, в основному, для досліджень агресивних розплавів у контейнерах з нейтрального матеріалу (в основному в кварці). Область застосування цих методів обмежена. Надійні результати отримують тільки для низькоомних зразків при температурах, нижчих від температури розм'якшування кварцу. Похибка при цьому становить 3-10%.

Більше переваг мають контактні методи. Звичайно застосовується чотириточковий метод з розміщенням зондів вздовж однієї лінії. Тоді електропровідність σ визначається як: $\sigma = I \cdot K / U$, де I – сила струму, U – спад напруги між потенціальними зондами, K – геометричний фактор комірки, що визначається за калібруванням по рідині з добре відомою провідністю, наприклад ртуті.

Через заборону використання свинцю в припоях у більшості країн світу почався інтенсивний пошук нових екологічно безпечних припоїв, які могли б замінити сплави системи Pb-Sn. Встановлено, що одними з найперспективніших є сплави на основі олова: Sn-Ag, Sn-Cu та Sn-Ag-Cu.

Sn-Ag-Cu – сплав олова, срібла і міді є перспективним трикомпонентним евтектичним припоєм. Процентне співвідношення металів у сплаві може бути різним – досі немає строгої думки з цього питання. Незважаючи на це, велику частину в сплаві займає олово (95-97 %). Температура плавлення даного сплаву складає 217-221°C.

Одним з найперспективніших шляхів отримання нових функціональних матеріалів є синтез нанокompatитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки,

введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати властивостями нанокompозитних матеріалів у широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів [1,2]. Нанокompозитні матеріали вже використовуються, як високоефективні сонячні елементи живлення, сенсори та струмові детектори іонізуючого випромінювання, сенсори магнітного та електричного полів.

Створення композитних матеріалів спряжене з проблемами кількох типів. Зокрема змочування наночастинок і їх взаємодія з матрицею. Дослідження мікроструктури і механічних властивостей припоїв на основі Sn-Ag-Cu (SAC) показали, що додавання легуючих елементів, таких як Mn, Ce, Ni, Ti, Co, Al, Fe або Bi, забезпечує покращення цих властивостей. Позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на електронні властивості сплавів, які є основою для виготовлення безсвинцевих припоїв, доведено численними дослідженнями.

Тенденція до зменшення розмірів паяних з'єднань у мікроелектроніці та кроку виводу електронних компонентів (Fine pitch) підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у нових нанокompозитних матеріалів внесенням нанорозмірних керамічних домішок. Підтверджений численними дослідженнями позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на стабілізацію кристалічної структури сплавів на основі Sn, що зазнають суттєвих модифікацій під дією зовнішніх впливів, а також на покращення фізико-хімічних та механічних властивостей вимагає поширити ці дослідження на базові сплави евтектичного та біляевтектичного складу системи Sn-Ag-Cu. Різні види комплексних досліджень структури і фізико-хімічних властивостей дали відповіді на деякі з цих питань, а також рекомендації щодо покращення технологій пайки.

Розділ 1. Електропровідність сплавів

1.1. Електропровідність рідких металів

Рідкі метали характеризуються високою електропровідністю (порядку $5 \times 10^3 - 100 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), порівняно з електропровідністю твердих металів.

Причина високої електропровідності твердих і рідких металів – наявність вільних електронів. Проте температурні залежності питомого опору металів у двох розглядуваних фазах суттєво відрізняються [3, 4]. Для твердих металів характерна пропорційна залежність ρ від абсолютної температури T , а для рідких металів – лінійна, причому ρ для рідких металів повільно збільшується з температурою при порівнянні з твердими металами.

В межах класичної теорії електропровідності Друде-Лоренца немає принципової різниці між твердими і рідкими металами. Квантова теорія електропровідності була спочатку розроблена тільки в застосуванні до твердих металів, так як вона по суті спиралась на теорему Блоха, враховуючи періодичність розташування атомів. Таку теорію не можна було формально застосувати до рідких металів, так як в них відсутній дальній порядок у розташуванні атомів. На початку 30-х років широке поширення отримала квазікристалічна модель структури речовини. В межах цієї моделі Мотт [5, 6] розробив квантову теорію електропровідності рідких металів, вважаючи, що основні положення теорії твердих металів справедливі і для рідких металів. Він вважав, що скачок електропровідності при плавленні обумовлений істотним зменшенням частоти коливань атомів в рідкій фазі. Таке припущення дозволило Мотту кількісно описати зміну ρ при плавленні, проте теорія не в стані була пояснити температурну залежність ρ рідких металів. Пізніше А. У. Губанов [7], базуючись на квазікристалічній моделі, розробив квантову теорію електропровідності аморфних провідників, включаючи рідкі метали. Він

розглядав деформовану систему координат, в якій потенціальне поле іонів стає приблизно періодичним.

Теорія передбачає, що в межах використаної моделі при плавленні металів повинно виникати декілька нових механізмів розсіяння електронів, обумовлених, зокрема, відсутністю дальнього порядку. Детальне співставлення теорії з експериментом ускладнено із-за відсутності даних, необхідних для розрахунку ряду коефіцієнтів, які входять в рівняння.

Слід також підкреслити, що теорія базується на квазікристалічній моделі, яка з рідкими металами, як це з'ясувалось в останні роки, навряд застосовується.

Нові можливості опису електронних властивостей рідких металів виникли після створення методу псевдопотенціалів. Зокрема, було показано, що хвильові функції електронів в неупорядкованих структурах можуть бути отримані без використання теорії Блоха. Було також показано, що в межах цього методу матричні елементи псевдопотенціалів системи іонів можуть бути представлені у вигляді добутку матричного елемента псевдопотенціалу одного іона і структурного фактору системи іонів, а хвильові функції електронів у нульовому порядку теорії збурень являються плоскими хвилями. Отже, в межах розгляданого методу порівняно легко враховуються ефекти дифракції і інтерференції електронних хвиль. Перечисленні досягнення теорії появились передумовою для формулювання поняття дифракційної моделі металу.

Використовуючи ці досягнення, Дж. Займан [8] розробив послідовну теорію електропровідності рідких металів, в якій не робиться апріорних припущень про їх структуру. Детальне співставлення з експериментальними даними дозволило зробити висновок, що основні закономірності електропровідності рідких металів правильно описується теорією.

Розглянемо основні положення цієї теорії. Для сферичної поверхні Фермі і квадратичної залежності енергії електрона від хвильового вектора

квантовомеханічна формула для питомого опору металу формально співпадає з формулою Друде-Лоренца,

$$\rho = \frac{m v_F}{n e^2 \lambda} \quad (1.1.1)$$

де v_F – швидкість електронів на поверхні Фермі;

n – число електронів провідності в одиниці об'єму;

e і m – заряд і маса електрона,

λ – довжина вільного пробігу електрона.

В (1.1.1) для переходу до квантомеханічних характеристик електронів провідності можна скористатися відомими співвідношеннями, справедливими для моделі вільних електронів:

$$m v_F = \hbar K_F; K_F^3 = 3\pi^2 n, \quad (1.1.2)$$

де K_F – числове значення хвильового вектора на поверхні Фермі;

\hbar – постійна Планка, поділена на 2π .

Для ізотропного випадку довжина вільного пробігу електрона розраховується за формулою:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{N}{V} 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma'(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (1.1.3)$$

де N – число розсіюючих центрів;

V – об'єм системи;

θ – кут розсіяння;

$\sigma'(\theta)$ – диференційний переріз розсіяння іона.

Функція $\sigma'(\theta)$ розраховується у борнівському наближенні. Розглядається розсіяння електронів, описаних псевдохвильовими функціями, на псевдопотенціалі $W(r)$. Матричний елемент псевдопотенціалу $W(K)$ визначається виразом:

$$W(K) = \int W(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} dr, \quad (1.1.4)$$

де $K = 2K_F \sin \frac{\theta}{2}$ – числове значення вектора розсіяння, яке змінюється від 0 до $2K_F$.

Для диференціального перерізу розсіяння в борнівському наближенні отримується звичайна формула:

$$\sigma'(\theta) = \frac{m^2 \nu^2}{4\pi^2 \hbar^4} |W(K)|^2, \quad (1.1.5)$$

де K – є функція θ ; $\nu = \frac{V}{N}$ – об'єм, який припадає на один атом.

В межах методу псевдопотенціалів показано, що $W(K)$ може бути представлена у вигляді:

$$W(K) = w(K) \cdot \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{K}\vec{R}_j}, \quad (1.1.6)$$

де \vec{R}_j – радіус-вектор, який характеризує положення самовільного іона;

N – число іонів у системі;

$w(K)$ – матричний елемент псевдопотенціалу одного іона;

$W(K)$ – матричний елемент псевдопотенціалу системи іонів.

Домноживши (1.1.6) на комплексно спряжене і зробивши усереднення по всім можливим положенням іонів, отримаємо:

$$|W(K)|^2 = |w(K)|^2 \cdot a(K), \quad (1.1.7)$$

де $a(K)$ – структурний фактор системи іонів, який характеризує їх взаємне геометричне розташування. Підставляючи (1.1.5), з урахуванням (1.1.7) в (1.1.3), отримаємо

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m^2 \nu}{\pi \hbar^4} \cdot \frac{1}{4K_F^4} \int_0^{2K_F} a(K) |w(K)|^2 K^3 dK \quad (1.1.8)$$

У виразі (1.1.8) $w(K)$ характеризує амплітуду розсіяної хвилі одним іоном, а структурний фактор $a(K)$ враховує інтерференцію електронних хвиль, розсіяних всією системою іонів.

Загальний переріз розсіяння іона σ може бути знайдений по очевидному співвідношенні:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 \lambda} = \frac{\nu}{\lambda}, \quad (1.1.9)$$

де n_0 – число іонів в одиниці об'єму. Підставляючи (1.1.9) в (1.1.8), отримаємо:

$$\sigma = \frac{m^2 \nu^2}{\pi \hbar^4 4K_F^4} \int_0^{2K_F} a(K) |w(K)|^2 K^3 dK \quad (1.1.10)$$

Враховуючи, що в (1.1.1) $n = n_0 z$ (де z – число вільних електронів в розрахунку на один атом) і підставивши (1.1.10), з урахуванням (1.1.8), в (1.1.1), отримаємо формулу для питомого опору рідкого металу:

$$\rho = \frac{m \nu_F}{e^2 z} \cdot \sigma, \quad (1.1.11)$$

Тут σ визначається виразом (1.1.10).

Проаналізуємо характерні особливості отриманого виразу. Тут z – валентність металу, яка добре відома для неперехідних металів, а ν_F в моделі вільних електронів може бути розрахована за формулою:

$$\nu_F = \frac{\hbar}{m} \left(3\pi^2 z \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (1.1.12)$$

де N – число Авогадро;

V – молярний об'єм металу.

Таким чином, по теорії Займана характерні особливості питомого опору рідких металів залежать від величини інтегралу в виразі (1.1.10). Фізичний зміст інтегралу полягає у врахуванні амплітуди розсіяної електронної хвилі одним іоном з одночасним урахуванням інтерференції електронних хвиль,

розсіяних всіма іонами металу. Таким чином, переріз розсіяння іона, згідно (1.1.10), залежить від розсіюваної можливості одного іона, від взаємного розташування всієї сукупності іонів і від довжини хвилі ферміївських елементів.

Можна зробити висновок, що теорія Займана [6] вперше кількісно пояснила основні закономірності електропровідності рідких неперехідних металів і сплавів на їх основі, що зокрема сприяє признання методу псевдопотенціалів як ефективного методу вивчення електронної структури металів.

1.2. Електропровідність рідких сплавів

В 1965р. Фабер і Займан [9] узагальнили теорію електропровідності для випадку рідких сплавів неперехідних металів. Як буде показано нижче, ця теорія в основних рисах описує експериментальні закономірності. Загальне рівняння для питомого електроопору сплаву має вигляд:

$$\rho = \frac{12\pi}{\hbar e^2 V v_F^2} \int_0^1 \overline{|W(g)|^2} g^3 dg, \quad (1.2.1)$$

де середнє значення квадрату матричного елемента псевдопотенціалу сплаву $\overline{|W(g)|^2}$ для бінарного сплаву записується у вигляді:

$$\overline{|W(g)|^2} = N \left\{ \left[\overline{U^2(g)} - \overline{u(g)}^2 \right] + \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 c_{\alpha} c_{\beta} u_{\alpha}(g) u_{\beta}(g) a_{\alpha\beta} \right\} \quad (1.2.2)$$

Тут c_{α}, c_{β} – атомні концентрації компонентів сплаву;

V – молярний об'єм сплаву;

$$u_{\alpha}(g) = \frac{V_{\alpha}}{N} w_{\alpha}(g), u_{\beta}(g) = \frac{V_{\beta}}{N} w_{\beta}(g),$$

де $w_\alpha(g)$ і $w_\beta(g)$ – матричні елементи псевдопотенціалів атомів в сплаві; V_α, V_β - молярні об'єми компонентів сплаву;

N – число Авогадро;

$a_{\alpha\beta}(g)$ - парціальні структурні фактори сплаву, характеризуючі інтерференцію електронних хвиль на атомах типу «свій - свій» і «свій - чужий».

Враховуючи, що $\overline{u^2(g)} = c_1 u_1^2(g) + c_2 u_2^2(g)$, і $u(g) = c_1 u_1(g) + c_2 u_2(g)$, $\overline{u(g)^2} = c_1^2 u_1^2(g) + 2c_1 c_2 u_1(g) \cdot u_2(g) + c_2^2 u_2^2(g)$, і виконуючи сумування в (1.2.2), після відповідних перетворень отримаємо:

$$\rho = \frac{mV_F}{e^2 z} \left[c_1 \sigma_1 + c_2 \sigma_2 + c_1 c_2 (\sigma_1^0 - 2\sigma_{12}^0 + \sigma_2^0 - \sigma_1 + 2\sigma_{12} - \sigma_2) \right], \quad (1.2.3)$$

де $z = c_1 z_2 + c_2 z_1$, а переріз розсіяння $\sigma_{ij}(i, j=1,2)$ визначаються наступними рівностями:

$$\sigma_{ij} = \frac{4m^2}{\pi \hbar^4} \int_0^1 a_{ij}(g) u_i(g) u_j(g) g^3 dg, \quad (1.2.4)$$

$$\sigma_{ij}^0 = \frac{4m^2}{\pi \hbar^4} \int_0^1 u_i(g) u_j(g) g^3 dg \quad (1.2.5)$$

Тут введені позначення: $\sigma_{11} = \sigma_1; \sigma_{22} = \sigma_2; \sigma_{11}^0 = \sigma_1^0; \sigma_{22}^0 = \sigma_2^0$.

Як видно із (1.2.3) з урахуванням (1.2.4) – (1.2.5), для розрахунку питомого опору рідкого бінарного сплаву необхідно знати п'ять функцій: $u_1(g), u_2(g), a_{11}(g), a_{12}(g), a_{22}(g)$.

Крім того, так як $u_1(g) = \frac{V_1}{N} w_1(g), u_2(g) = \frac{V_2}{N} w_2(g)$, то слід знати також парціальні молярні об'єми компонентів сплаву V_1 і V_2 . Проте більшість рідких бінарних сплавів утворюються з малою зміною об'єму, тому наближено можна вважати, що V_1 і V_2 співпадають з молярними об'ємами чистих компонент сплаву. Отже, у загальному вигляді розрахунок ρ за рівнянням (1.2.3) доволі важкий, тому необхідно спростити вираз (1.2.3). Фабер і Займан ввели поняття

ідеального сплаву, який характеризується повною неупорядкованістю і виконанням наступних рівностей:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{12} = \alpha \text{ і } V_1 = V_2,$$

ідеальний сплав характеризується рівністю парціальних структурних факторів і молярних об'ємів компонентів.

Аналізуючи систему рівностей (1.2.4) – (1.2.5), можна записати такі вирази для $\overline{a_{ij}}$:

$$\overline{a_{11}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_1^0}, \overline{a_{12}} = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{12}^0}, \overline{a_{22}} = \frac{\sigma_2}{\sigma_2^0} \quad (1.2.6)$$

$$\text{Якщо, } \overline{a_{11}} = \overline{a_{12}} = \overline{a_{22}} = \overline{a}, \quad (1.2.7)$$

то підставляючи (1.2.6) в (1.2.3), отримаємо

$$\rho = \frac{m\nu_F}{e^2 z} \left\{ c_1 \sigma_1 + c_2 \sigma_2 + c_1 c_2 (1 - \overline{a}) \frac{4m^2}{\pi \hbar^4} \int_0^1 [u_1(g) - u_2(g)]^2 g^3 dg \right\} \quad (1.2.8)$$

Отже, ρ можна представити у вигляді суми двох членів

$$\rho = \rho' + \rho'', \quad (1.2.9)$$

$$\text{де } \rho' = \frac{m\nu_F}{e^2} \cdot \frac{c_1 \sigma_1 + c_2 \sigma_2}{c_1 z_1 + c_2 z_2} \quad (1.2.10)$$

$$\rho'' = \frac{m\nu_F}{e^2 z} c_1 c_2 \frac{4m^2}{\pi \hbar^4} (1 - \overline{a}) \int_0^1 [u_1(g) - u_2(g)]^2 g^3 dg \quad (1.2.11)$$

Займан вважає, що для багатовалентних металів $\overline{a} \approx 1$ і в цьому випадку

$$\rho = \frac{m\nu_F}{e^2} \frac{c_1 \sigma_1 + c_2 \sigma_2}{c_1 z_1 + c_2 z_2} \quad (1.2.12)$$

рівняння для опису концентраційної залежності набуває дуже простий вигляд. Для сплавів одновалентних металів $\overline{a} > 1$, тому розрахунок потрібно проводити по більш повному рівнянні (1.2.9).

1.3. Вплив домішок керамічних наночастинок на мікроструктуру та механічні властивості сплавів Sn–Ag–Cu

Додавання різних наночастинок оксидів є однією з найбільш поширених процедур покращення механічних властивостей металів і металевих сплавів (див. [10] і відповідні посилання). Авторами [10] було досліджено вплив незначних домішок керамічних наночастинок (SiO_2 , TiO_2 і ZrO_2) на мікроструктуру та механічні властивості паяних з'єднань Cu/композитний сплав/Cu. Армований сплав $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з 0,5 мас. % і 1,0 мас. % керамічних наночастинок готували шляхом механічного перемішування. Мікроструктуру паяних з'єднань Cu/сплав/Cu вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Додавання керамічних наночастинок сповільнює зростання інтерметалевого міжповерхневого шару Cu_6Sn_5 і покращує мікроструктуру паяних з'єднань. Крім того, дослідження механічних властивостей показали покращення міцності на зсув Cu/композитний сплав/Cu порівняно зі з'єднаннями за допомогою незміцненого сплаву. Ця властивість притаманна всім дослідженим керамічними нановключенням і пов'язана з адсорбцією наночастинок на поверхні під час кристалізації. Однак цей ефект є менш вираженим при збільшенні вмісту нановключень від 0,5 мас. % до 1,0 мас. % внаслідок агломерації наночастинок. Порівняльний аналіз показав, що найкращого ефекту можна досягнути додаванням до сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ невеликої кількості наночастинок SiO_2 .

Тенденція в електронній промисловості до подальшої мініатюризації породжує нові проблеми в розробці нових безсвинцевих припоїв для підвищення надійності паяних з'єднань. Нещодавні дослідження показали покращення мікроструктури та механічних властивостей за допомогою додавання до безсвинцевих припоїв незначної кількості нанорозмірних частинок. Наприклад, нанодомішки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і нано ZnO посилювали мікроструктуру нанокompозитних сплавів Sn–Ag–Cu, змочуваність

покращувалася з додаванням нано- γ - Fe_2O_3 та покритих Ni графенових нанопластинок, а міцність також збільшувалася з додаванням нано γ - Fe_2O_3 і нано ZnO. Крім того, домішки нано-Al підвищили опір сплаву Sn-Ag-Cu. Декілька оглядових робіт подали опис великої кількості експериментальних результатів таких досліджень; автори обговорювали і намагалися роз'яснити механізм взаємодії між матрицею сплаву і нано включеннями, що приводять до змін як мікроструктури, так і різних фізико-хімічних властивостей нанокомпозитних сплавів та відповідних паяних з'єднань. Наприклад, було показано, що невеликі додавання металу (Ag, Co, Ni, Zn) та керамічних наночастинок (Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) підвищують мікротвердість і міцність при розтягуванні сплаву, а також міцність на зсув паяного шва. Це пов'язано зі зменшенням швидкості росту інтерметалевих сполук (ІМС) та зменшенням розміру зерна ІМС в об'ємі, а також зменшенням середнього розміру шару ІМС на межі сплав/підкладка. Однак деякі дослідження показали, що подальше зростання кількості керамічних наночастинок у матриці припою (понад 1 мас. %) призводить до зменшення цих ефектів у припоях Sn-Ag-Cu (SAC). Наприклад, міцність на зсув SAC паяних з'єднань була меншою, якщо вміст НЧ перевищував 1,0 мас. % нано SiO_2 і нано TiO_2 . Припускалося, що відбувається агломерація для зменшення високої поверхневої енергії наночастинок. Як наслідок, цей побічний ефект відповідає за зниження позитивних ефектів, оскільки агломерати наночастинок генеруються як в матриці сплаву, так і в інтерфейсному шарі сплав/підкладка. Повідомлялося про безперервне підвищення міцності на зсув при паяних з'єднаннях $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$, армованих нанорозмірними частинками ZrO_2 до 3,0 мас. %, а також незначне збільшення міцності в інтервалі додавання між 0,25 мас. % і 1,00 мас. % нано Al_2O_3 .

Було припущено, що з використанням нанокомпозитної пасти припою наночастинки під час процесу переплавлення переміщуються з флюсом. Після переплавлення фактична концентрація наночастинок в

нанокомпозитному сплаві $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$, з домішками нано Ni, була меншою порівняно з концентрацією у залишковому флюсі. Крім того, швидкість руху наночастинок повинна бути іншою через різницю в густинах між сплавом і наноз'єднанням, як у випадку впливу нанорозмірних домішок Fe_2NiO_4 на пасту припою SAC305.

Внаслідок різних термічних умов (час і температурний пік переплавлення) і різних підкладок, що використовуються для виготовлення сплавів (чистий Cu, мідний органічний консервант паяння (Cu-OSP), або нанесене нікелеве покриття методом хімічного відновлення) важко або взагалі неможливо провести кількісний аналіз впливу різних керамічних наноключень, ґрунтуючись на літературних даних. Крім того, автори використовували керамічні наночастинки з різним середнім розміром, між 15 нм і 100 нм, та різними агломераційними процесами під час переплавлення.

Наскільки відомо, дотепер немає експериментальних досліджень, пов'язаних з впливом додавання різних керамічних наночастинок на спаї Sn-Ag-Cu/мідь. Дослідження мало на меті проаналізувати та порівняти ефекти незначних нанодомішок SiO_2 , TiO_2 та ZrO_2 на мікроструктуру та зсувну міцність паяних з'єднань Sn-Ag-Cu. Вибрані керамічні наночастинки мали однаковий середній розмір (10–15 нм), а густини найлегшого (SiO_2) і найважчого (ZrO_2) відрізнялися приблизно вдвічі. Крім того, всі керамічні нанопорошки, що використовувалися, є легші, ніж сплав SAC305 ($\sim 7,50 \times 10^3$ кг м⁻³). Тому також досліджено взаємозв'язок між спостережуваними ефектами керамічних НЧ і рухливістю наночастинок в сплаві SAC305. Аналіз показав наявність тонкого шару Cu_3Sn близько 0,3 мкм на зоні інтерфейсу, а середня товщина всього шару $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$ на межі розділу 4,3 мкм. Порівняно велика кількість фаз ІМС (15–30 мкм, $d \sim 2$ –20 мкм) також спостерігалася в сплаві з евтектичною структурою. Раніше було встановлено, що первинно утворені зерна Ag_3Sn в місці Sn-Ag-Cu /Cu дуже малі порівняно з зернами Cu_6Sn_5 і є частково адсорбовані на поверхні Cu_6Sn_5

Переривчасті ІМС гребінчастого типу в спаях SAC305 були перетворені в більш суцільні ІМС гребінчастого типу з 0,5 мас. % НЧ. Окрім того, краї стали округлими, і за додавання всіх керамічних нанопорошків між ними спостерігалися глибокі канали. Водночас не виявлено формування шару ІМС Cu_3Sn на межі поділу всіх досліджених SAC305-нанокерамічних з'єднань. Ці ефекти супроводжувалися зменшенням середньої товщини шару ІМС на межі поділу. Аналогічну поведінку помічали в багатьох попередніх дослідженнях і пояснювали на основі теорії адсорбції поверхнево-активного матеріалу. Це означає, що додавання керамічних наночастинок збільшує вміст поверхнево-активного матеріалу в припійному з'єднанні і максимізує кількість адсорбованих частинок на поверхні ІМС. Проте, збільшення кількості адсорбованого матеріалу зменшує поверхневу енергію ІМС, що супроводжується зниженням швидкості їхнього росту, як в об'ємі, так і на межі поділу.

Подальше збільшення кількості керамічних наночастинок до 1 мас. % не привело до суттєвих змін у формі або розмірі шару ІМС на межі поділу і показало мікроструктуру, подібну до структури з 0,5 мас. %. Незначне збільшення середньої товщини ІМС на межі поділу з 1 мас. % керамічних НЧ порівняно з 0,5 мас. % при додаванні нанопорошків SiO_2 і ZrO_2 може бути викликане агломерацією і сегрегацією, що призводить до зменшення поверхневої енергії і зменшує кількість поверхнево-активних наночастинок. На відміну від цього, було виявлено безперервне зменшення середньої товщини шару ІМС за рахунок збільшення кількості нано включень TiO_2 до 1 мас. %. Раніше було встановлено збільшення середньої товщини ІМС нанокompозитного Sn-Ag-Cu/Cu-інтерфейсу із збільшенням вмісту наночастинок SiO_2 до 1,0 % мас. Аналогічна тенденція була зафіксована для SAC швів з 1,25 мас. % НЧ TiO_2 . Повідомлялося про незначне зниження середньої товщини шару ІМС на інтерфейсній сплав/OSP-Cu додаванням 1 мас. % нано ZrO_2 до порошку Sn-Ag-Cu. Водночас ці самі автори показали

безперервне зменшення середньої товщини ІМС на межі поділу до 3,0 мас. % нано ZrO_2 з використанням Au/Ni металізованих Cu -підкладок. Експериментальні результати показали, що середня загальна товщина шару ІМС, що утворюється при інтерфейсах $Cu/сплав/Cu$ з пастою припою SAC305, є більшою, ніж у попередніх дослідженнях. Цей факт може бути зумовлений утворенням шару $Cu_6Sn_5/CuSn_3$, тоді як раніше було виявлено тільки шар Cu_6Sn_5 після переплавлення. Порівняння умов переплавлення вищезазначених досліджень з умовами нашого дослідження: у всіх дослідженнях паяні з'єднання SAC305/ Cu нагрівалися до 523 К (максимальна температура), але з різними періодами переплавлення, а саме 50 с та 300 с. Слід зазначити, що раніше не було інформації про розмір паяних з'єднань, що також може впливати на характеристики паяного з'єднання. У той же час, експериментальні дані середньої товщини шару ІМС з використанням пасти припою $Sn-Ag-Cu$ з керамічними НЧ добре узгоджуються з даними літератури. Слід також зазначити, що різниця середньої загальної товщини шару ІМС у верхній межі інтерфейсу $Cu/сплав$ в порівнянні з нижньою є меншою на 0,15 мкм. Це значення є в межах похибки і вказує на відсутність істотної різниці в кількості керамічних наночастинок у верхньому і нижньому інтерфейсах.

Зміни мікроструктури нанокompatитних паяних з'єднань, описані вище, повинні також привести до зміни механічних властивостей. Тому було вирішено дослідити міцність на зсув, як одну з основних властивостей надійності паяних з'єднань. Було показано, що додавання 0,5 мас. % керамічних наночастинок може значно підвищити міцність на зсув $Sn-Ag-Cu$ паяних з'єднань, особливо у випадку наночастинок SiO_2 . Збільшення міцності на зсув було меншим для 1,0 мас. % керамічних наноклучень, за винятком наночастинок ZrO_2 . Наведені результати показують, що як середня загальна товщина шару ІМС на межі поділу, так і міцність на зсув залежать від кількості керамічних наночастинок. Беручи до уваги, що керамічні наночастинки є "непрореагованими" з матрицею сплаву і мають однаковий середній розмір,

різниця в міцності на зсув повинна бути пов'язана з процесом агломерації та/або характеристиками рухливості наночастинок.

Спостережуване значення міцності на зсув для незмінених з'єднань Sn-Ag-Cu/Cu нижче, ніж значення, наведене в літературі. Цей факт може бути викликаний утворенням товстіших шарів ІМС порівняно з тими, що були зазначені в літературі. Крім того, раніше не спостерігали присутності крихкої фази Cu_3Sn на межі розділу, яка погіршує механічні властивості з'єднань. Зміни міцності зсуву з'єднань з наночастинки SiO_2 та TiO_2 домішками більш виражені, ніж повідомлялося, однак тенденція однакова: властивості зсуву підвищувалися за рахунок незначних керамічних домішок до максимуму близько 0,5 мас. % і далі зменшувалися приблизно на 13 % з 1 мас. % нано- SiO_2 . Відзначимо узгодженість між експериментальними та літературними даними щодо міцності на зсув для спаїв Sn-Ag-Cu, зміцнених 0,5 мас. % і 1,0 мас. % нано- ZrO_2 . Наскільки нам відомо, немає літературних даних про міцність на зсув для паяних з'єднань (Sn-Ag-Cu нано- TiO_2) /Cu. Зауважимо, що зразок з 1 мас. % SiO_2 виявив більше особливостей в об'ємних паяних швах порівняно з тими, що мають 0,5 мас. %, а мікророзмірні частинки Cu_6Sn_5 ($d = 1-2$ мкм, $l = 3-4$ мкм) повністю зникли. Очевидно ці області відповідають крихким нанорозмірним зернам Cu_6Sn_5 та Ag_3Sn ІМС з адсорбованими керамічними наночастинками, які діяли, як переважаючі ділянки для ініціювання тріщин під час тестів. Літературні дослідження міцності при розтягуванні спаю SAC305, посиленого нанорозмірними домішками CeO_2 , свідчать про поступове збільшення в цьому механічному властивості для з'єднань до 0,5 мас. % керамічних наночастинок і зменшення з подальшим збільшенням вмісту нанорозмірними домішками CeO_2 . Така поведінка пояснювалася утворенням крихких кластерно-подібних областей з високою концентрацією керамічних наночастинок усередині з'єднання. У попередніх роботах згадується, що збільшення кількості керамічних наночастинок призводить до більш високого ступеня

мікропористості, що може утворити дрібні мікроскопічні тріщини, що завершується розламом нанокompозитних SAC припоїв.

Частинки TiO_2 подібного розміру повинні демонструвати меншу рухливість, тому процеси адсорбції та агломерації протікають повільніше. Відмінності в ефектах між 0,5 мас. % і 1,0 мас. % НЧ TiO_2 були меншими порівняно з SiO_2 , тоді як вищезгадані ефекти 0,5 мас. % НЧ TiO_2 були також меншими, ніж у випадку SiO_2 . Слід також зазначити, що середній розмір «особливих областей» у $(\text{Sn-Ag-Cu})_{99}(\text{НЧ TiO}_2)_1/\text{Cu}$ з'єднанні був меншим, ніж у паяному з'єднанні з 1 мас. % нано SiO_2 . З іншого боку, спаї з нановключеннями ZrO_2 показали дещо іншу поведінку: незначні зміни середнього розміру шару ІМС на межі поділу композитних паяних швів з 0,5 мас. % і 1,0 мас. % в поєднанні зі збільшенням зсуву на міцність для стику з більш високими кількостями НЧ ZrO_2 . На підставі представлених результатів вважаємо, що незначні кількості до 0,5 мас. % нано- SiO_2 в SAC сплаві приводять до більш глибоких ефектів порівняно з ефектами з нано включеннями 0,5 мас. % та 1,0 мас. % TiO_2 і ZrO_2 , а подальше додавання SiO_2 не так помітно підвищує міцність на зсув з'єднань SAC305/Cu.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що додавання 0,5 мас. % керамічних наночастинок до сплаву на основі Sn-Ag-Cu приводить до істотних змін мікроструктури, а також до підвищення міцності на зсув відповідних з'єднань Sn-Ag-Cu/Cu порівняно з більшим вмістом керамічних нанодомішок. Порівняння ефектів SiO_2 , TiO_2 та ZrO_2 наночастинок показало найкращу міцність на зсув з'єднань для найлегшого з використаних нанопорошків, тобто SiO_2 . Ці ефекти можуть бути викликані різними швидкостями рухливості наночастинок в пасті припою; для більших кількостей наночастинок, агломерація і сегрегація керамічних наночастинок могла статися під час переплавлення, що супроводжується міграцією з об'єму до міжповерхневого шару сплав/підкладка.

Розділ 2. Методика експериментальних досліджень

2.1. Дослідження електрофізичних властивостей

Експериментальне дослідження електрофізичних властивостей металічних розплавів з цілої низки причин пов'язане з великими труднощами. Важливою є проблема співставлення основних і допоміжних результатів, які використовуються при теоретичному вивченні певних процесів. Справа в тому, що більшість вимірів різних параметрів і обробка даних виконані різними методами з використанням різного обладнання, яке має різні похибки. Наступне співставлення таких, отриманих окремо, результатів приводить до різкого зниження достовірності комплексних експериментальних даних, що приховує деякі особливості досліджуваних речовин. Підвищення точності експериментальних даних потребує зменшення похибок окремих вимірів, збільшення масиву первинних результатів і об'єднання вимірів кількох параметрів в одному експерименті на одному зразку. Реалізація таких комплексних вимірів стає можливою завдяки розробці нових методів і автоматичних установок для отримання і обробки даних.

При високотемпературних вимірах параметрів рідких металів можлива дисоціація і кипіння легколетючого компонента, що неминуче веде до порушення хімічного складу досліджуваної речовини в процесі експерименту. Таким чином, одне із основних методичних завдань зводиться до забезпечення стабільності хімічного складу досліджуваного зразка в широкому інтервалі температури. Для вирішення цього завдання застосовується принцип погашення процесів закипання рідини зовнішнім тиском нейтрального газу.

2.2. Установка для дослідження електропровідності

Методика дослідження електроопору реалізована на установці, схема якої показана на рис. 2.2.1 [11].

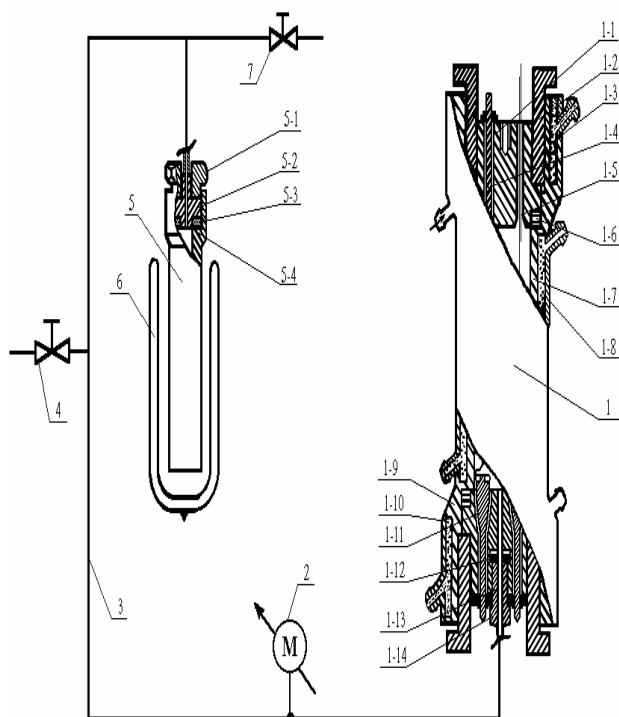


Рис. 2.2.1. Схема установки високого тиску, що використовується для високотемпературних досліджень $\sigma(T)$ і $S(T)$.

1. Робоча камера і її будова:
 - 1-1, 1-9 – верхній і нижній обтюратори;
 - 1-2 – затискуючий фланець;
 - 1-3, 1-8, 1-10 – контури водяного охолодження;
 - 1-4 – вимірювальні зонди;
 - 1-5 – термоелектроди;
 - 1-6, 1-12 – тефлонові ущільнювачі;
 - 1-7 – суцільно виточений корпус;
 - 1-11 – електровводи;
 - 1-13 – штуцер газопроводу;
 - 1-14 – затискуюча гайка.
2. Манометр.
3. Газопровід високого тиску.
4. Кран подачі газу з балона.
5. Ємність-зріджувач.
 - 5-1 – затискуюча гайка;
 - 5-2 – обтюратор;
 - 5-3 – тефлонове ущільнення;
 - 5-4 – корпус.
6. Посудина Дюара.
7. Випускний газовий кран.

Корпус і всі деталі камери виконані із сталі ЭИ 439Б. В нижньому обтюраторі на тефлоновому ущільненні встановлено шість конічних мідних електровводів перерізом $\sim 12 \text{ мм}^2$, що використовуються для підведення струму до нагрівача. Для виводу вимірювальних проводів від зразка верхній обтюратор містить мідні зонди перерізом $\sim 7 \text{ мм}^2$, а також 12 керамічних термовводів з епоксидним ущільненням, призначених для підключення електрондів і термопар вимірювальної комірки. Вольфрам-ренієві (WRe 5/20) і платино-родієві (Pt/PtRh 10) термоелектроди комірки виведені безпосередньо через обтюратор, що дозволяє уникнути додаткових похибок при вимірюванні термо-е.р.с., які виникають внаслідок появи додаткових термо-е.р.с. на проміжних

контактах з інеродними провідниками. Система теплових екранів і водяне охолодження введені для запобігання перегріву камери.

Високотемпературні вимірювання в газовому середовищі вимагають мінімізації процесів теплопереносу. Наявність градієнтів температури в робочій камері сприяє поширенню конвективних потоків, які можуть викликати небажане розсіяння потужності нагрівного елемента, а також ускладнити точне контролювання теплового поля навколо зразка.

За оцінками згідно з методикою, викладеної в [11], в діапазоні робочих температур до 2000К до 20% потужності нагрівача передається комірці шляхом теплопереносу. Тому вільна конвекція, яка виникає при високотемпературних дослідженнях у газовому середовищі під тиском є суттєвим додатковим джерелом похибок.

Враховуючи вищесказане, при проведенні вимірювань використано трисекційний нагрівач (рис.2.2.2(а)). Каркас кожної секції – це керамічний циліндр з нітриду бору (BN) з внутрішнім діаметром 24мм і висотою 60мм. Товщина стінки циліндра – 8мм. Всередині циліндра розміщена нагрівна спіраль з молібденового або вольфрамового дроту діаметром 0,6-1,0мм. Таке розміщення нагрівного елемента дозволяє істотно зменшити розсіяння потужності, а також знизити інерційність, що важливо при автоматичному регулюванні теплового поля в процесі експерименту. Три секції, розміщені вертикально одна над одною і скріплені між собою, перебувають у металевому кожусі. Простір між кожухом і керамікою заповнений теплоізоляційним порошком нітриду бору.

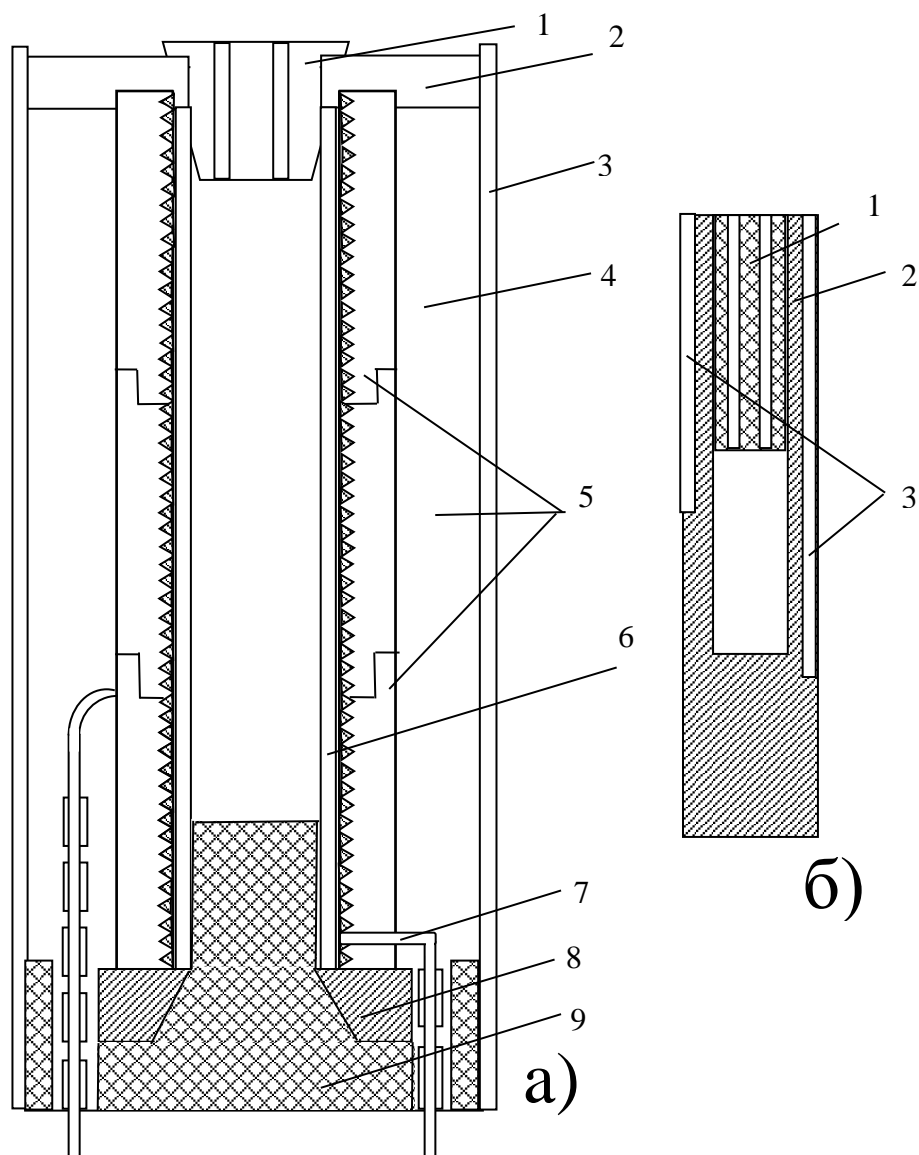


Рис 2.2.2(а). Схема нагрівника

1 – корок з BN; 2,8,9, – теплові ущільнювачі з BN; 3 – металічний кожух;
4 – засипка з BN; 5 – діелектричні каркаси з BN; 6 – діелектричний циліндр з
BN; 7 – нагрівний елемент.

(б) Схема контейнера-термостата

1 – кришка з отворами для підвідних проводів; 2 – корпус; 3 – пази для
термопар управління нагрівачем.

Для забезпечення однорідного температурного поля вздовж вимірювальної комірки встановлений масивний мідний контейнер-термостат (рис.2.2.2.(б)), ізолюваний від нагрівних спіралей. Така конструкція практично виключає конвективний теплоперенос від нагрівача до термостата. При цьому,

заземлений контейнер дозволяє екранувати зразок від мережних наведень нагрівних елементів, що є важливим при вимірюванні електропровідності.

У верхній та нижній частинах нагрівача встановлені теплові ущільнювачі з BN. Секції живляться змінним струмом частотою 50Гц від ВРТ-3 через узгоджуючий трансформатор потужністю 2 кВт. Управління нагрівом кожної секції здійснюється від сигналів платино-родієвих термопар.

Така конструкція нагрівача з трьома незалежно контрольованими нагрівними елементами, а також відносно велика теплоємність контейнера у поєднанні з високою теплопровідністю міді здатна забезпечити однорідне температурне поле в межах 0,2-0,3 К у вимірювальному інтервалі до 1300 К. Градієнт температури вздовж комірки контролювався під час проведення експерименту спеціально виготовленою п'ятиточковою платино-родієвою диференціальною термопарою. Нагрівач без використання термостата дозволяє проведення вимірів у розширеному температурному інтервалі до 2200 К з контрольованою різницею 10÷40 К вздовж зразка.

Вибір матеріалу для виготовлення комірки диктується як хімічною природою досліджуваних систем, так і їхніми конкретними властивостями. Використана комірка виготовлена з нітриду бору (BN). Цей матеріал легко обробляється і має задовільні антикорозійні та діелектричні властивості. Дуже важливу роль відіграють форма, конструкція та орієнтація комірок, що зумовлено специфікою роботи з розплавами. Перш за все слід запобігти конвекції, що неминуче виникає в рідкому зразку внаслідок градієнтів температури і може привести до збільшення значення похибки вимірювання. Для вирішення цієї проблеми, потрібно виготовити комірку у вигляді вертикального циліндричного контейнера з малим внутрішнім діаметром, завдяки чому зменшуються горизонтальні складові градієнтів концентрації та температури, що є необхідною умовою зменшення конвекції. Було визначено оптимальні розміри контейнерів, призначених для виготовлення комірок, в яких проводились прецизійні виміри електропровідності $\sigma(T)$ до 1200 К, а

також комплексні вимірювання температурних залежностей електропровідності і термо-е.р.с. до ~ 2200 К.

Для сильноагресивних розплавів розроблена спеціальна тризонна дворадіусна комірка (рис. 2.2.3).

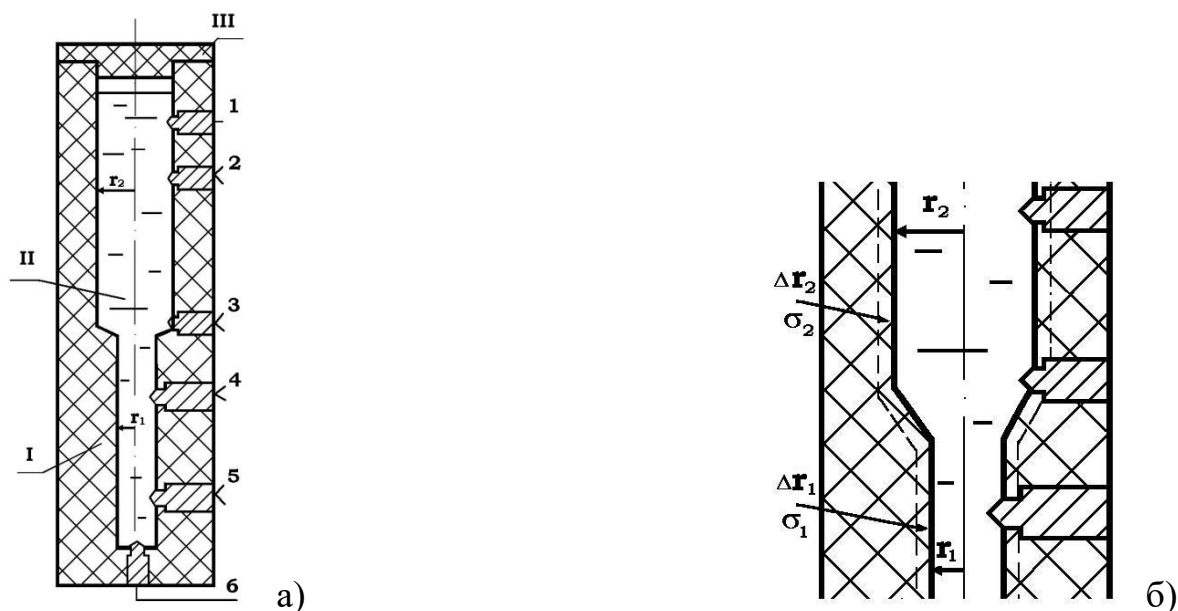


Рис. 2.2.3. Дворадіусна комірка для дослідження електропровідності сильноагресивних розплавів: а) I – керамічний контейнер, II – розплав, III – кришка, 1–6 – електроди; б) схематичне пояснення шунтуючого ефекту.

Висота робочої порожнини такої комірки змінюється в діапазоні (40÷60) мм, залежно від об'єкту досліджень. У стінці комірки вздовж вертикальної осі на еквідистантних відстаннях (5÷10) мм вмонтовані графітові електроди, що є контактами окремих вимірювальних кіл. В електроди впресовані термопари, а також струмові електронди. Термопари застосовуються як для відліку температури зразка, а окремі їхні термоелектроди – також як потенціальні електронди при вимірюванні $\sigma(T)$. Така конструкція є однією з небагатьох, придатних для прецизійних вимірювань електропровідності неоднорідних розплавів і дозволяє достовірно встановити кореляцію профілю концентрації і електрофізичних властивостей по висоті розширеного розплаву.

Окрім цього така комірка дозволяє суттєво підвищити точність вимірів електропровідності завдяки наявності декількох вимірювальних зон. Це досягається, по-перше, завдяки збільшенню статистичного набору даних. По-

друге, виміри одних і тих же параметрів на окремій зоні і відразу на кількох, а також по всій робочій довжині комірки дозволяють аналітично вилучити похибки вимірної лінії. Робоча порожнина виконана у вигляді двох послідовно з'єднаних циліндрів з різними, але співмірними радіусами $r_1 = 1.5 - 2.5$ мм і $r_2 = 2.5 - 3$ мм (рис. 2.2.3).

Два струмові (1,6) і 4 потенціальні (2,3,4,5) електроди були впresовані у стінки контейнера вздовж вертикальної осі.

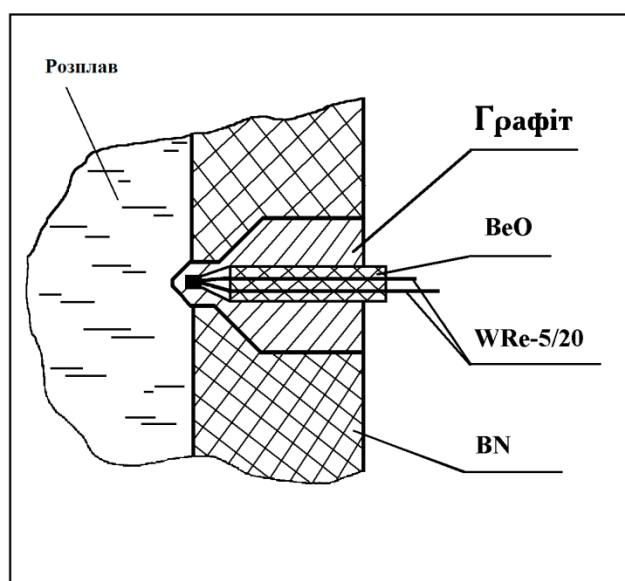


Рис. 2.2.4. Схема під'єднання термопар до графітового електроду.

Один з електродів (3 або 4) розташовано точно в площині сполучення циліндрів робочої порожнини. У струмові зонди впresовані вольфрамові електроди для підводу електричного струму до зразка. У потенціальні зонди впresовані термопарі WRe-5/20 (рис. 2.2.4). Скомпонована в такий спосіб комірка поміщається у нагрівач, що розташовується в камері високого тиску (до 50 МПа).

2.3. Особливості процесу вимірювання електропровідності

В даній роботі вимірювання електропровідності проводяться контактним методом. Використовувалась комірка, призначена для комплексного вимірювання $\sigma(T)$. Для правильного розрахунку абсолютних значень σ попередньо проводилось визначення геометричних факторів комірки

$$K_{ij} = l_{ij} / S_{ij} \quad (2.3.1)$$

де l_{ij} – довжина зони між i і j електродами, S_{ij} – переріз зони. Тарування проводиться за ртуттю і за 20% водяним розчином NaCl, питомий опір яких визначається з додаткових експериментів при кімнатній температурі. Для цього використовуються спеціальні прецизійні комірки, розміщені в термостаті. Визначені таким способом геометричні фактори перераховуються для всього температурного інтервалу вимірювань на основі літературних даних з врахуванням теплового розширення нітриду бору. При таруванні стабілізований змінний струм (63Гц) пропускався між електродами. Вимірювані напруги в кожному випадку можна записати у вигляді:

$$U = \sigma^{-1} K_{ij} I + U_i + U_j + U_0 \quad (2.3.2)$$

де $\sigma^{-1} = \rho_0$ – відомий питомий опір тарувальної рідини; K_{ij} – шуканий геометричний фактор; U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу; U_i – паразитний сигнал-наведення в електричному колі "і-зонд-прилад".

U_0 і U_i є джерелами великих похибок тарування і особливо при високотемпературних вимірюваннях.

Для чотиризонної комірки маємо систему десяти рівнянь типу (2.3.2) з десятьма невідомими, у результаті вирішення якої отримуємо шукані значення геометричних факторів. Похибка визначення K_{ij} залежить тільки класу точності вимірювальних приладів і від точності визначення питомого опору калібрувальних рідин.

При дослідженні зразків в тарованій комірці, в результаті проведення аналогічних вимірів ми вирішуємо зворотну задачу: за відомими K_{ij} , U і I визначається електропровідність σ . Для цього досліджуємо гомогенний зразок в

однорідному температурному полі, вимірюючи спади напруги між різними парами потенціальних зондів. Набравши мінімальну кількість необхідних комбінацій, отримуємо систему аналогічних лінійних рівнянь:

$$\begin{aligned}
 U_{12} &= \sigma^l K_{12} I + U_1 + U_2 + U_0 \\
 U_{23} &= \sigma^l K_{23} I + U_2 + U_3 + U_0 \\
 U_{34} &= \sigma^l K_{34} I + U_3 + U_4 + U_0 \\
 U_{45} &= \sigma^l K_{45} I + U_4 + U_5 + U_0 \\
 U_{15} &= \sigma^l K_{15} I + U_1 + U_5 + U_0 \\
 U_{13} &= \sigma^l K_{13} I + U_1 + U_3 + U_0 \\
 U_{35} &= \sigma^l K_{35} I + U_3 + U_5 + U_0
 \end{aligned} \tag{2.3.3}$$

Розв'язок наведеної системи лінійних рівнянь має наступний вигляд:

$$\sigma^{-1} = \frac{U_{12} - U_{15} + U_{35} - U_{23}}{K_{12} - K_{15} + K_{35} - K_{23}} I^{-1} \tag{2.3.4}$$

Таким чином досить точно визначається електропровідність за рахунок аналітичного виключення наведень. Крім того, при дослідженні сплавів з розшаруванням зразок нижче критичної температури вже не є гомогенним внаслідок розшарування. Система рівнянь (2.3.3) стає непридатною для розрахунку $\sigma(T)$. Тому при комплексних вимірюваннях $\sigma(T)$ температура зразка через кожних (25 ÷ 50) К вирівнювалась, завдяки чому точно визначались електропровідність і паразитні сигнали-наведення $U_0 \div U_5$, значення яких екстраполювались для визначення електропровідності окремих зон. Наявність мідного контейнера-термостата, заземленого через корпус камери, який є екраном від мережних наведень нагрівача, спрощувала екстраполяцію. Зазначимо, що наведення становлять у деяких випадках від 60 до 80 % від абсолютних значень U_i і визначається силою струму. Решта складових U_i , що виникають на контактах лінії “і-зонд-прилад”, за абсолютною величиною суттєво не змінюються в діапазоні від 500 до 1300 К і лінійно залежать від температури.

Розглянемо джерело похибок, пов'язане з дифузією зразка у матеріал комірки, яка веде до утворення в кераміці провідного шару, що, зростаючи з часом і температурою, шунтує зразок. Дворадіусна комірка дозволяє виключити цю складову похибки. У такій комірці провідний шунтуючий шар утворюється в обох порожнинах.

Нехай циліндр з радіусом r_1 має шунтуючий шар Δr_1 з провідністю σ_1 , а циліндр з радіусом r_2 – шунтуючий шар Δr_2 з провідністю σ_2 . Тоді відповідні опори частин зразка становлять:

$$Rr_1 = \frac{\frac{l_1}{\frac{\sigma_0 r_1^2 \sigma_1 2\pi \Delta r_1}{1} + \frac{1}{2\sigma_1 \Delta r_1}}}{\sigma_0 r_1}, \quad Rr_2 = \frac{\frac{l_2}{\frac{\sigma_0 r_2^2 \sigma_1 2\pi \Delta r_2}{1} + \frac{1}{2\sigma_2 \Delta r_2}}}{\sigma_0 r_2}, \quad (2.3.5)$$

де σ_0 – електропровідність розплаву, l_1 і l_2 – відстані між потенціальними зондами на радіусах r_1 і r_2 , відповідно. Рівняння (2.3.5) можна звести до вигляду:

$$Rr_1 = \frac{l_1}{\pi r_1 (2\sigma_1 \Delta r_1 + \sigma_0 r_1)}, \quad Rr_2 = \frac{l_2}{\pi r_2 (2\sigma_2 \Delta r_2 + \sigma_0 r_2)} \quad (2.3.6)$$

де σ_1 і σ_2 є малими величинами, які змінюються з часом. Відповідні величини проникнення Δr_1 і Δr_2 зростають за дифузійним законом з подальшим насиченням. Логічно припустити, що для співмірних r_1 і r_2 $\sigma_2 \Delta r_2 \approx \sigma_1 \Delta r_1 \approx \sigma_0 \Delta r$, де Δr – гіпотетичне число без конкретного фізичного змісту. Тоді формули (2.3.6) зведуться до наступного вигляду:

$$Rr_1 = \frac{l_1}{\pi \sigma_0 (r_1 + \Delta r)^2}, \quad Rr_2 = \frac{l_2}{\pi \sigma_0 (r_2 + \Delta r)^2} \quad (2.3.7)$$

У такому випадку, при пропусканні струму через зонди 1-6 спад напруги на кожній з можливих пар потенціальних зондів можна представити наступною системою рівнянь:

$$U_{ij} = I \sigma_0^{-1} \frac{l_{ij}}{\pi (r_{ij} + \Delta r)^2} + U_i + U_j, \quad (2.3.8)$$

де $i \neq j$, l_{ij} та r_{ij} – ефективні значення довжин і радіусів відповідних зондів комірки.

Система рівнянь (2.3.8) дозволяє знайти σ_0 . Зауважимо, що при цьому аналітичним шляхом виключаються складові похибки, зумовлені наведеннями і дифузією.

Якщо використати комірки з більшою кількістю зон (наприклад, сім), то, як правило, електропровідність принаймі трьох-чотирьох верхніх або нижніх зон буде однаковою. Тоді електропровідність розшарованих рідин визначається з високою точністю, а процедура виключення наведень U_0 та U_i аналогічна.

При обчисленні електропровідності в формулі (2.3.2) ми використали вираз для струму $I = (U_{et}-U_0)/R_{et}$, де $U_{et}-U_0$ – спад напруги на співмірному з опором досліджуваного зразка еталонному опорі R_{et} (P310:0,01), U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу. Це дозволяє аналітично виключити зумовлену наведеннями похибку визначення струму I як складову загальної похибки вимірювання $\sigma(T)$. Остання, крім того, складається з:

- Похибки при визначенні K_{ij} , рівної похибці σ^{-1} калібрувальних рідин, що властиво залежить від типу вимірювальної апаратури і оцінена як $3\epsilon_B$, де ϵ_B – граничне значення основної допустимої похибки вольметра В7-34;
- Похибки, що виникає при врахуванні теплового розширення комірки, і складає 0,3% із-за невизначеності коефіцієнта розширення нітриду бору BN;
- Похибкою вимірювання різниці потенціалів між парами зондів U_{ij} , що проводиться за допомогою вольметра В7-34 на межі 1В, при вимірюванні величин не нижче від 0,3 В, що, згідно з паспортом приладу, відповідає $\epsilon_B \leq 0,02$ %. За рахунок нелінійності виходу У2-8 виникає додаткова похибка $\sim 0,6$ %, оцінена з використанням набору еталонних резисторів ПТН-0,5 (клас точності 0,002). Таким чином, наведена методика забезпечує визначення електропровідності з відносною похибкою, що не перевищує 2%.

Електропровідність стрічок з керамічними нанорозмірними домішками вимірює за допомогою 4-точкового методу з швидкістю нагріву/охолодження

0,083 К/с з використанням платинових зондів та низькочастотного моста LR 400. Точкові контакти з платинового дроту товщиною 0,2 мм забезпечували надійні і відтворювані результати навіть після повторних нагрівань. Таким чином, на абсолютні значення провідності впливали лише геометричні фактори, зумовлені розмірами і рівномірністю форми зразка та точністю їхнього визначенням. Перевірка калібрування, точності та стабільності вимірювання виконувалися на еталонному опорі 0,01 Ом, підтверджуючи параметри вимірювання.

Відносна похибка вимірювань електропровідності не перевищувала 0,2 %. Найбільший внесок у похибку вимірювань дають, в основному, геометричні фактори, пов'язані з відстанями між вимірювальними зондами (електродами), особливо між потенціальними електродами, і неоднаковим поперечним перерізом стрічки. Однак завдяки великій довжині стрічки зразків електричний опір можна було виміряти між потенціальними електродами на відстанях 10, 50, 100 і 150 см, щоб усереднити значення опору за умови можливих змін товщини, яку визначали у декількох точках між потенціальними електродами. Після вимірювань електричного опору визначали за методом Архімеда густину цих сегментів стрічки, використовуючи електронний зважувальний комплекс GX-600+GX-13. Загальна похибка електропровідності не перевищувала 0,1 %; з врахуванням змін площі перетину зразка величина питомої електропровідності визначено з точністю 1 %. Ця цифра відповідає розкиду вимірюваних даних на кривих $\sigma(T)$. Температурні залежності провідності визначали як відносні величини – за співвідношенням $R(T)$ і $R(300\text{ K})$ під час нагрівання і охолодження; розкид даних на кривій $R(T)/R(300\text{ K})$ був порядку декількох ppm. Температуру в діапазоні від 300 К до 600 К вимірювали термопарою хромель-алюмель в безпосередньому контакті з центром зразка, довжина якого становила 10 см; відстань між чотирма зондами становила 3 см. Деталі експериментального методу описано в [13].

Розділ 3. Результати досліджень та їхнє обговорення

3.1. Вплив домішок керамічних наночастинок на електропровідність сплавів Sn–Ag–Cu

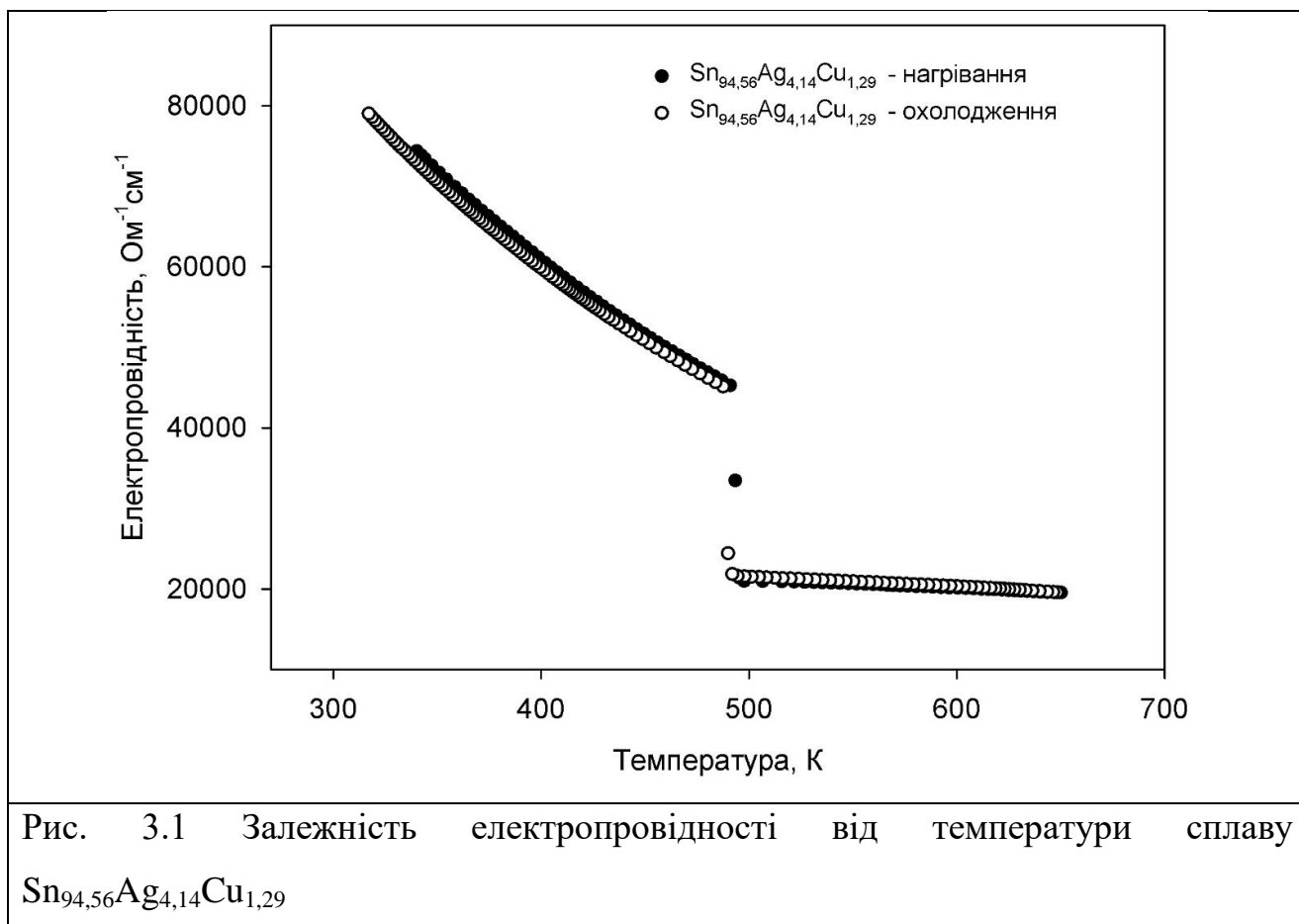
Досліджено вплив домішок керамічних наночастинок SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 на електропровідність потрійного сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$. Зразки синтезували з елементів Ag, Cu та Sn в дуговій печі в захисній атмосфері нейтрального газу аргону. Гомогеність сплавів досягалася декількаразовим переплавленням, а хімічний склад визначали методом X-променевого аналізу фаз. Досліджували як об'ємні зразки, так і у вигляді тонких стрічок шириною 10 мм і товщиною 20 - 25 мкм, виготовлені методом швидкого загартування.

Слід зазначити, що отримання цим методом стрічок сплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з домішками керамічних наночастинок неможливе, так як внаслідок незмочуваності кераміки, домішки не змішувалися з розплавом, а залишалися на поверхні розплаву. Тому декілька металевих стрічок накладали одна на одну, між ними наносили керамічні домішки і поміщали під прес. Таким способом формували композитні матеріали з наночастинками.

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою чотириточкового методу з постійною швидкістю нагрівання та охолодження. Під час цих вимірювань зразки нагрівали від кімнатної температури до приблизно 650 К, використовуючи електричну піч опору. Точкові контакти електродів товщиною створювали повторювальні достовірні результати після декількох циклів нагрівання та охолодження. На абсолютні значення електропровідності впливають розміри і форма зразка та точність їхнього вимірювання.

Залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з керамічними домішками вимірювали в режимах нагрівання і охолодження протягом декількох циклів з різною швидкістю. Встановлено, що

швидкість нагрівання і охолодження помітно не впливала на поведінку електропровідності. Температурна залежність електропровідності досліджених зразків представлено на рис. 3.1 – 3.5.



Слід зазначити, що літературних даних з досліджень електричних характеристиках сплавів Sn–Ag–Cu дуже мало. Електропровідність всіх сплавів в твердому стані поступово зменшується під час нагрівання.

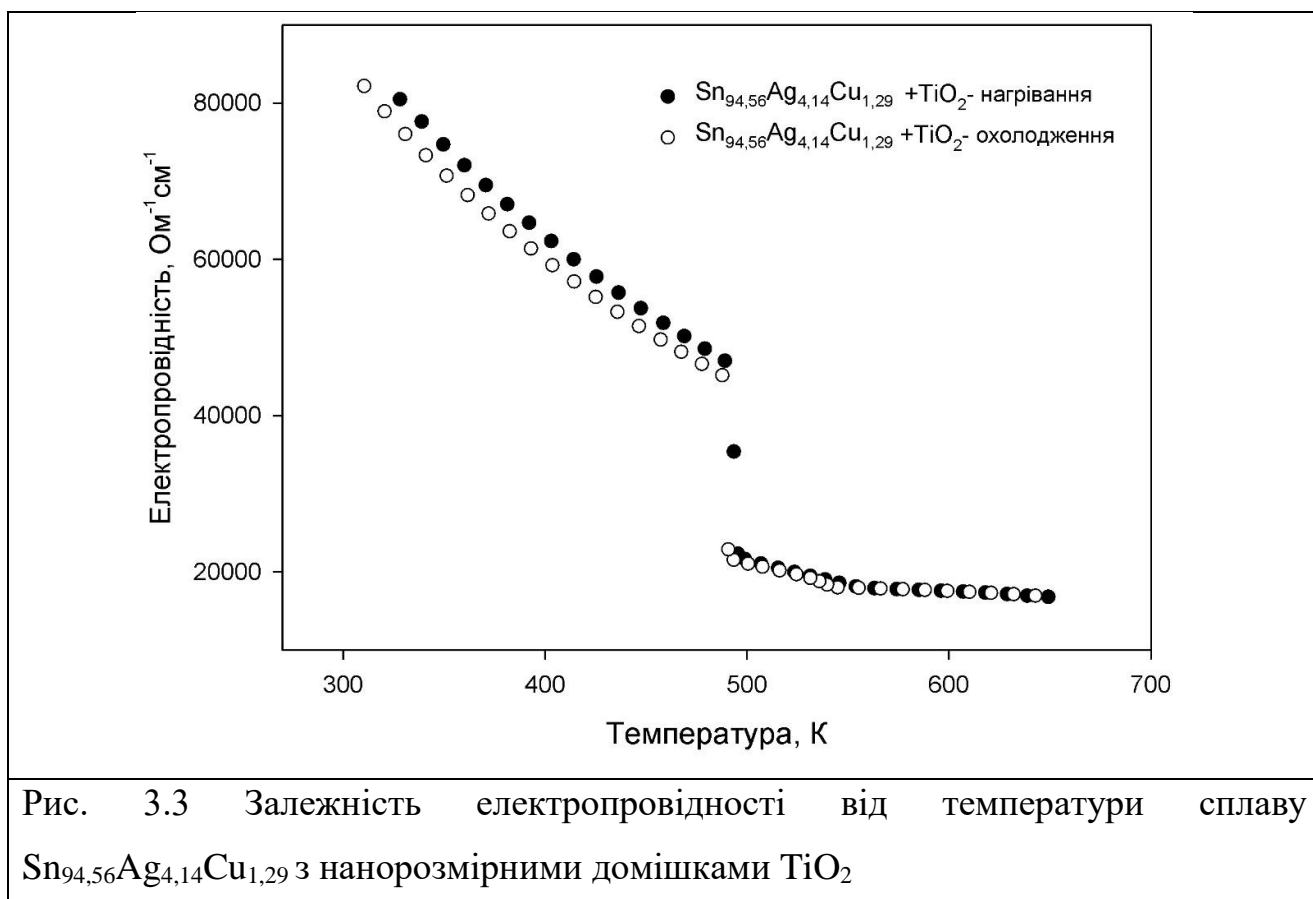
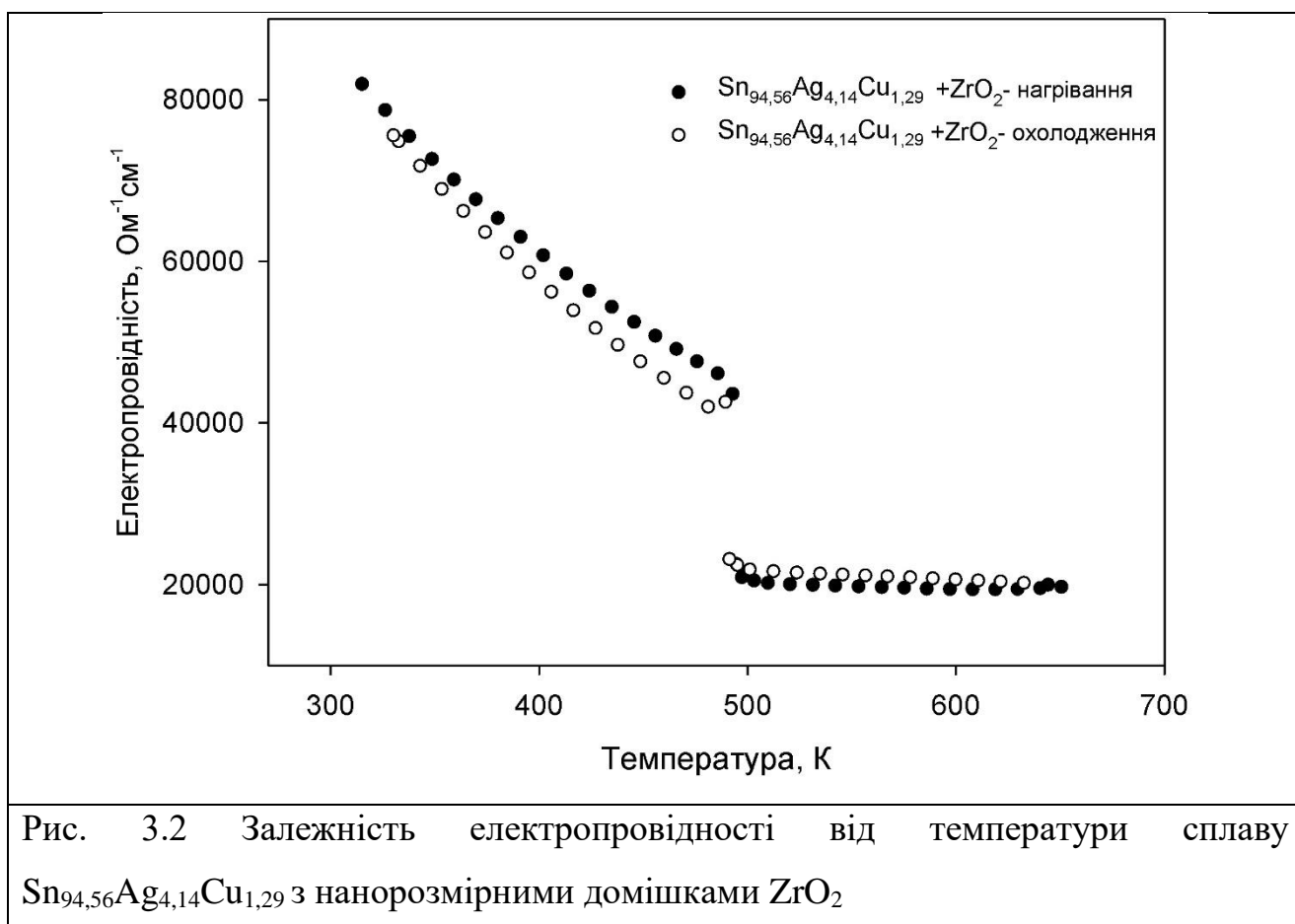
Як видно з рис. 3.1, в інтервалі температур між кімнатною T_R та плавленням T_m криві нагрівання та охолодження сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ без домішок мають однаковий нахил і практично співпадають. В ділянці плавлення-кристалізації спостерігається гістерезис кривих $\sigma(T)$. Гістерезис між кривими нагрівання та охолодження відображає ступінь термодинамічної рівноваги між рідкою та твердою фазами, що мають однакові хімічні потенціали. Рівноважний процес кристалізації можливий лише тоді, якщо швидкість охолодження прямує до нуля. Оскільки реальний процес

кристалізації є нерівноважний, то твердий розчин, що утворюється, за складом є неоднорідний. Як показано в роботі [14], процеси плавлення і кристалізації металевих сплавів не завжди є зворотними, оскільки плавлення однокомпонентних сплавів та багатоконпонентних відбувається по різному. Плавлення перших супроводжується порушенням стабільності кристалічної ґратки, а других – полягає з розчиненні тугоплавких фаз в рідині, що утворюється. Тому на відміну від рівноважної кристалізації, за якої процеси можуть розглядатися як зворотні процеси лише тоді, коли вони відбуваються в рівновазі. Неврівноважена кристалізація неминуче призводить до відхилення від рівноваги, що, своєю чергою, призводить до збільшення температури плавлення. Таким чином, поява тугоплавких фракцій, а також гравітаційна ліквідація призводять до перегріву сплаву вище від ліквідусу.

Залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ можна представити рівнянням:

$$\sigma(T) = \sigma_R + a_S(T - T_R) + b_S(T - T_R)^2, \quad (3.1)$$

де σ_R – електропровідність за кімнатної температури T_R . Значення коефіцієнтів a_S , b_S для кривих охолодження представлено в табл. 3.1. У разі додавання нанорозмірних керамічних домішок (рис. 3.2–3.5) спостерігається збільшення розходження між кривими нагрівання та охолодження. Крім того, в сплавах $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{SiO}_2$, $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{TiO}_2$, $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{ZrO}_2$ спостерігається різний нахил кривих нагрівання та охолодження.



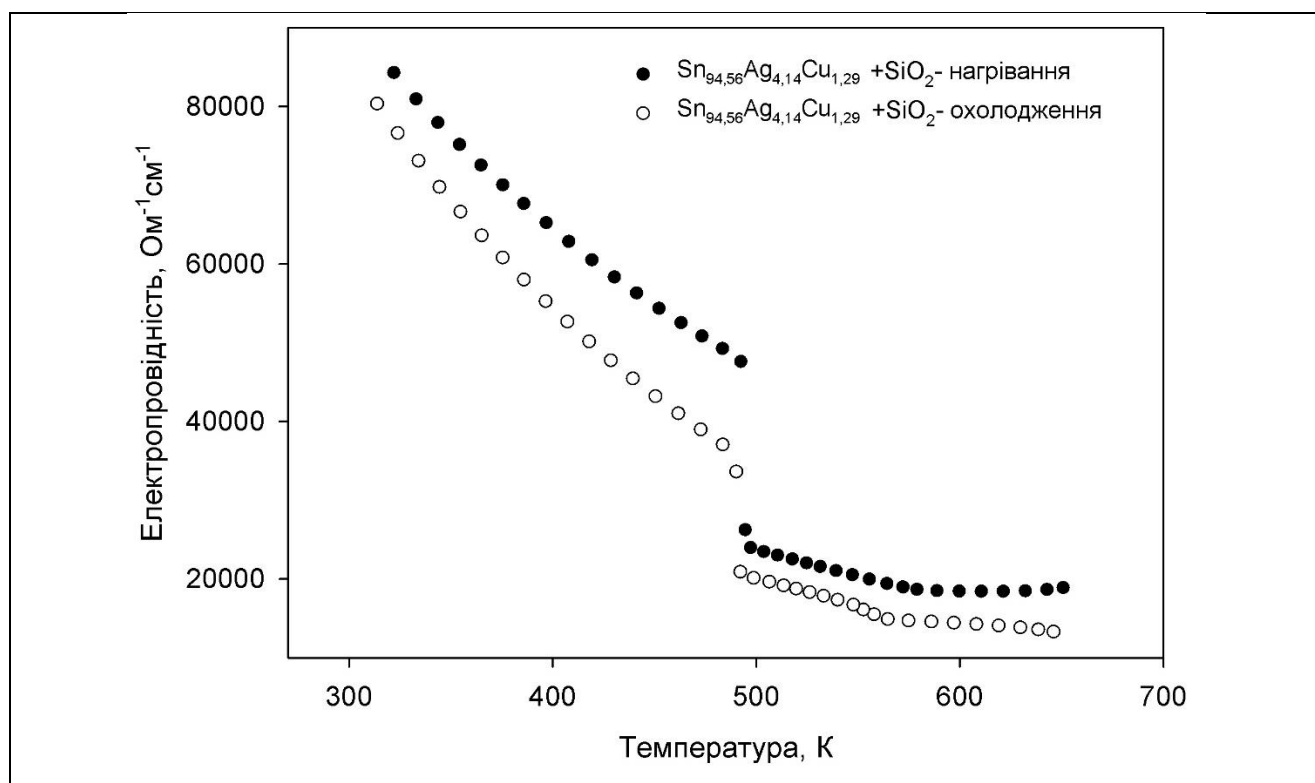


Рис. 3.4 Залежність електропровідності від температури сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з нанорозмірними домішками SiO_2

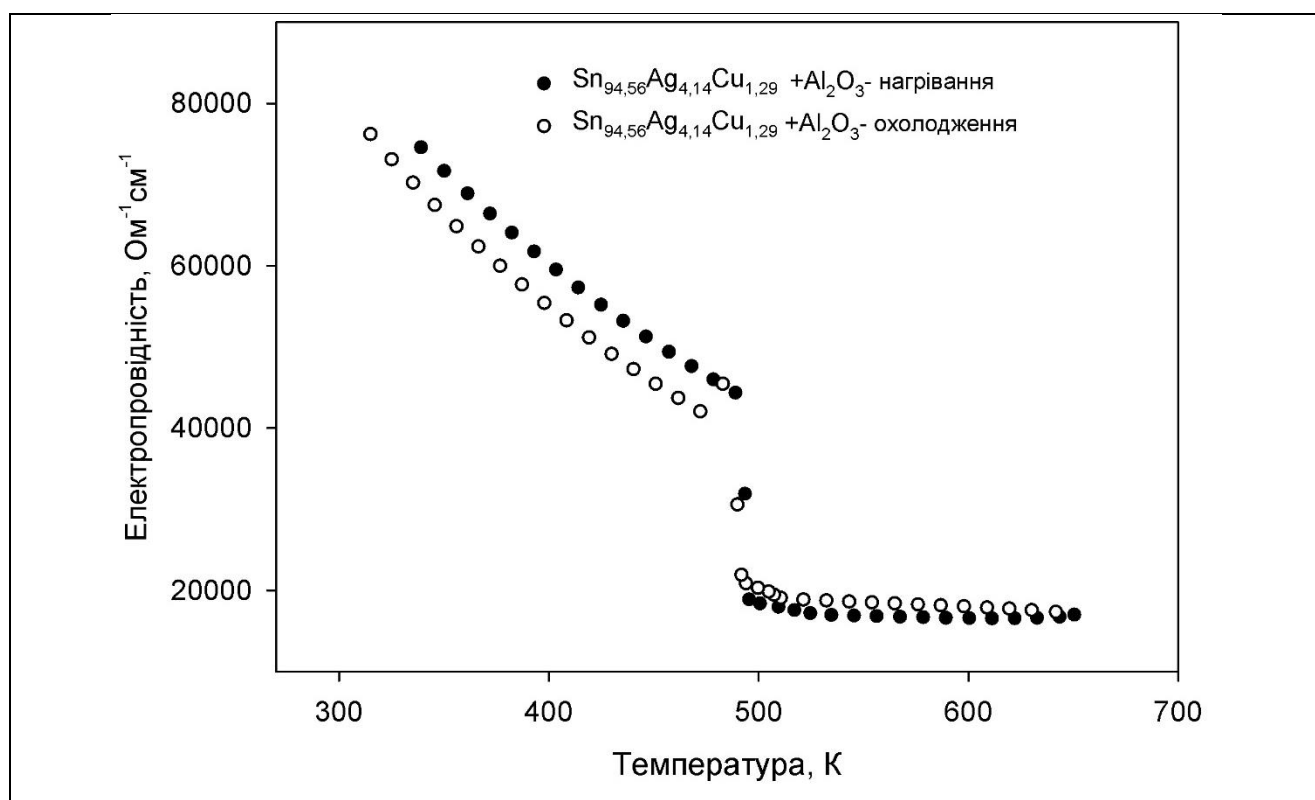


Рис. 3.5 Залежність електропровідності від температури сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з нанорозмірними домішками Al_2O_3

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.1) в інтервалі $T_R - T_m$

| Хімічний склад, ат. % | σ_R , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | a_S , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | b_S , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ |
|---|---|--|--|
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ | 83399 | -273 | 0,3731 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{TiO}_2$ | 91098 | -418 | 0,5972 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{SiO}_2$ | 85092 | -369 | 0,6158 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{ZrO}_2$ | 81347 | -335 | 0,6772 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 75067 | -253 | 0,3603 |

При досягненні температури плавлення T_m кожного зразка спостерігається різке зниження електропровідності, яке свідчить про початок плавлення. У рідкому стані електропровідність знижується з підвищенням температури, а криві $\sigma(T)$ описуються виразом:

$$\sigma(T) = \sigma_m + a_m(T - T_m) + b_m(T - T_m)^2, \quad (3.2)$$

де σ_m – електропровідність при температурі ліквідусу. Деякий розкид точок на кривих $\sigma(T)$ розплавів є помітнішим, ніж у твердому стані, що пояснюється поступовими структурними перетвореннями в певному температурному діапазоні. Коефіцієнти виразу (3.2) a_m , b_m подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Коефіцієнти поліномів рівняння (3.2) в інтервалі від $T_m - 1100$ К

| Хімічний склад, ат. % | σ_m , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$ | a_m , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | b_m , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ |
|---|--|---|---|
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ | 21610 | -9,8605 | -0,0174 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{TiO}_2$ | 21865 | -9,2451 | -0,0203 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{SiO}_2$ | 23034 | -156 | 0,6843 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{ZrO}_2$ | 19129 | -6,3533 | -0,0371 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 16806 | -11,6745 | 0,0432 |

Як видно з рис. 3.6, додавання керамічних домішок приводить до зменшення електропровідності як у твердому, так і в рідкому станах, що можна пояснити наявністю додаткових центрів розсіяння електронів.

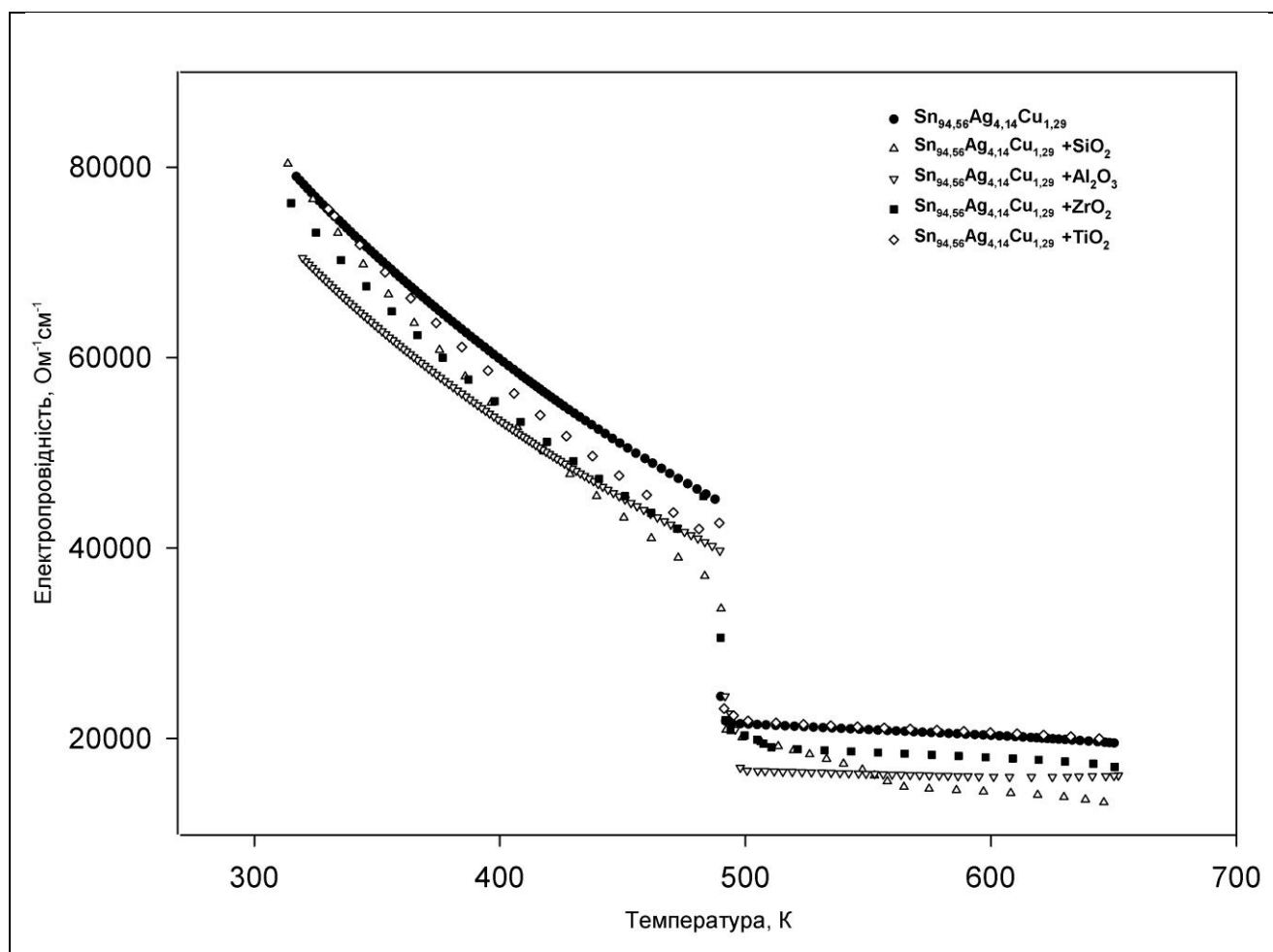


Рис. 3.5 Залежність електропровідності від температури сплаву $\text{Sn}_{94.56}\text{Ag}_{4.14}\text{Cu}_{1.29}$ з нанорозмірними домішками Al_2O_3 в режимі охолодження

За результатами електропровідності визначено температури плавлення T_m і кристалізації T_s досліджених сплавів. Температури плавлення і кристалізації, визначені за перегинами кривих $\sigma(T)$ на рис. 3.2 – 3.5, наведені в табл. 3.3.

Порівняння наших експериментальних значень температур плавлення з попередніми теоретичними та експериментальними дослідження сплавів на базі потрібної системи Sn-Ag-Cu, присвячених термодинамічним розрахункам збагаченої оловом ділянки фазової діаграми [5], дало підстави зробити

висновок, що невеликі (до 1%) нанорозмірні керамічні домішки суттєво не впливають на температуру плавлення базового сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$.

Таблиця 3.3 – Температури плавлення і кристалізації сплавів $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ з нанорозмірними домішками

| Хімічний склад, ат. % | T_m , К | T_s , К |
|---|-----------|-----------|
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ | 491,3 | 485,2 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{TiO}_2$ | 491,4 | 486,4 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{SiO}_2$ | 491,2 | 484,6 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{ZrO}_2$ | 491,7 | 485,3 |
| $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 491,8 | 485,4 |

Згідно з [15], об'ємна частка, форма, розмір, а також тип домішок та матриці мають вплив про електричний опір композиційного матеріалу. Оскільки кристалічні дефекти є центрами розсіювання електронів провідності в металах, збільшення їхньої кількості знижує електропровідність. Концентрація цих дефектів залежить від температури, хімічного складу і ступеня холодного деформування зразка металу.

Експериментально встановлено, що загальна електропровідність металу складається з внесків теплових коливань, домішок і пластичної деформації; тобто механізми розсіювання діють незалежно один від одного. Ці три компоненти є результатом порушення нормального руху електронів, що, в першу чергу, пов'язано з розсіюванням кристалічної ґратки і домішковим розсіюванням. Неідеальність ґратки зменшує середню довжину вільного пробігу електрона. Як наслідок, це призводить до зменшення рухливості електронів і, отже, до зменшення значення електропровідності. У випадку композитних сплавів загальна електропровідність спадатиме внаслідок більшого внеску домішкового і деформаційного компонентів порівняно з базовим зразком.

Аналіз об'ємної частки центрів розсіяння електронів, що складається з об'ємних фракцій зони пластичної деформації, домішок та пористості виявив, що незначна зміна електропровідності зумовлена низькою об'ємною часткою пористості в композитних сплавах та низькою кількістю домішок. Але, як видно на рис. 3.5, навіть незначна кількість домішок може знизити електропровідність. З практичної точки зору це означає, що при правильному виборі типу та кількості нанорозмірних керамічних домішок композитні припої можуть забезпечити надійний електричний контакт, про що свідчать результати досліджень.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально виміряно залежність електропровідності від температури $\sigma(T)$ сплавів системи Sn–Ag–Cu в твердому та рідкому станах у широкому діапазоні температур від кімнатної до 650 К за допомогою чотириточкового методу. Вимірювання проведено в режимах нагрівання і охолодження протягом декількох циклів з різною швидкістю. Встановлено, що швидкість нагрівання і охолодження помітно не впливала на поведінку електропровідності.
2. Гістерезис кривих $\sigma(T)$ в ділянці плавлення-кристалізації відображає ступінь термодинамічної рівноваги між рідкою та твердою фазами, що мають однакові хімічні потенціали.
3. Досліджено вплив домішок керамічних наночастинок SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 на електропровідність потрійного базового сплаву $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$. За результатами електропровідності визначено температури плавлення T_m і кристалізації T_s досліджених сплавів. Встановлено, що невелика кількість (до 1 мас. %) нанорозмірних керамічних домішок суттєво не впливають на температуру плавлення базового сплаву.
4. Додавання керамічних домішок приводить до зменшення електропровідності як у твердому, так і в рідкому станах, що можна пояснити наявністю додаткових центрів розсіяння електронів.

Список використаних джерел

1. Contescu C. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / C. Contescu, K. Putyera. – New York.: Nova Science Publishers, 2008. – 4521 p.
2. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology / B. Bhushan. – Berlin.: Springer, 2007. – 1916 p.
3. Dyos G. T., Farrell T. Electrical Resistivity Handbook. Peter Peregrinus Ltd, London, 1992.
4. Iida T., Shiraishi Y. Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures. Edited by Y Kawai and Y Shirashi The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1988.
5. Mott N.F. Electronic Processes in Noncrystalline Materials / N.F. Mott, E.A. Davis // New York: Oxford University Press. – 1979.
6. Mott N.F. Electrons in disordered structures / N.F. Mott // Advances in Physics. – 1967. – Vol. 16, Issue 61. – P. 49-144.
7. Gubanov A.I. Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors // Consultants Bureau. // New York. – 1965. – 252 p.
8. J Ziman J.M. The Physics of Metals // Electrons. Cambridge University Press, Cambridge. – 1969. - Vol. 1. – 464 p.
9. Faber T.E. A theory of the electrical properties of liquid metals / T.E. Faber, J.M. Ziman // Philosophical Magazine. – 1965. – Vol.11 (109). – P. 153-173.
10. Yakymovych A. Morphology and shear strength of lead-free solder joints with Sn3.0Ag0.5Cu solder paste reinforced with ceramic nanoparticles / A. Yakymovych, Yu. Plevachuk, P. Švec Sr., P. Švec, D. Janičkovič, P. Šebo, N. Beronská, A. Roshanghias, H. Ipser // Journal of Electronic Materials. –2016. – Vol. 45, №12. – P. 6143 – 6149.
11. Л.А. Булавін, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук. Критичні явища розшарування в рідинах на Землі та в космосі. – Київ.: Наукова думка, 2011. – 278 с. (<http://www.ndumka.kiev.ua/books/library-fund>)

12. Plevachuk Yu. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Meas. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 12. – P. 23-26.
13. Deanko M. Peculiarities of electrical resistivity during transformations in amorphous and nanocrystalline alloys / M. Deanko, M. Paluga, D. M. Kepaptsoglou, D. Muller, P. Mrafko, D. Janickovic, E. Hristoforou, I. Skorvanek, P. Svec // J. Alloy Compd. – 2007. – Vol.434. P. 248–251.
14. Sklyarchuk V. Melting-solidification process in Pb-Bi melts / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, G. Gerbeth, S. Eckert // Journal of Physics: Conference Series 79 (2007) 012019.
15. Nai S.M.L. Effect of Carbon Nanotubes on the Shear Strength and Electrical Resistivity of a Lead-Free Solder / S.M.L. Nai, J. Wei, and M. Gupta // J. Electron. Mater. – 2008. – Vol. 37(4). – P.515 – 522.

Додаток А

Безпека життєдіяльності

Вступ

Охорона праці є важливим завданням держави і профспілок, проблемою соціально-економічного значення. З розвитком науки і техніки підвищується значення охорони праці в науково-дослідних установах, в яких доводиться працювати з отруйними і радіоактивними речовинами, зі складною високовольтною апаратурою.

Збільшення потужностей і швидкостей роботи обладнання, заміна традиційних технологічних процесів новими приводить до збільшення дії на людину таких шкідливих факторів, як шум, вібрація, ультразвук, рентгенівське випромінювання. Тому перед інженерно-технічним персоналом постають актуальні питання, пов'язані з виявленням небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розробкою заходів по охороні праці та навколишнього середовища [1].

1. Аналіз стану виробничих умов

Характеристика лабораторії та обладнання.

Площа лабораторії металознавства становить 30 м². У ній розміщена установка високого тиску, ширина дверей 1 м, висота 2,2 м. Площа лабораторії і розміщення установки відповідають нормативним вимогам. Стіни лабораторії покриті шаром бариту.

В даній роботі ми використовуємо установку високого тиску, для високотемпературних вимірювань електропровідності і термо-е.р.с. Вимірювання проводяться в атмосфері аргону під тиском. Надлишковий тиск аргону до 5×10^7 Па створюється у високотемпературній робочій камері методом термокомпресії.

З балону аргон під тиском $\leq 1,4 \times 10^7$ Па подається в робочу камеру і паралельно в ємність-зріджувач. Після вирівнювання тиску в усій системі

подачу газу з балону припиняють, а посудину Дюара заливають рідким азотом, що охолоджує камеру-зріджувач до температури, нижчої від температури кипіння аргону. Внаслідок конденсації в зріджувачі газоподібного аргону тиск в усій системі падає до $\sim 10^5$ Па. Повторивши декілька разів наведену процедуру, посудину Дюара знімають зі зріджувача, зріджений газ при цьому поступово нагрівається. Внаслідок чого конденсований аргон випаровується в систему високого тиску. Таким чином, в робочій камері можна досягнути тиску $\sim 5 \times 10^7$ Па.

2. Організаційно-технічні заходи

2.1. Організація робочого місця і роботи

Відомо, що за рахунок покращення освітленості можна добитись підвищення продуктивності праці. Добре освітлення дає можливість працювати у нічний час з такою ж інтенсивністю як і при денному освітленні.

Встановлені норми освітлення:

- 200Лк для люмінесцентних ламп;
- 150Лк для ламп розжарення.

Натуральна освітленість характеризується коефіцієнтом натуральної освітленості, який являється відношенням освітленості в середині приміщення і зовнішньої горизонтальної освітленості, яка створюється світлом відкритого неба [2]. Норми натуральної освітленості у приміщеннях науково-дослідних закладів – 1,5%, для кабінетів технічного креслення – 2%.

2.2. Заходи безпеки при роботі з обладнанням

Експлуатація балонів під тиском. Балони – це захисні металічні ємкості, в яких зберігається зріджений або стиснутий газ. У лабораторії використовувались балони з аргонем, які відповідають нормативним вимогам. На усіх балонах, що знаходяться під тиском, влаштовано пристрої, які

запобігають їх руйнуванню та контрольно-вимірювальні прилади, що забезпечують надійну і безпечну роботу.

2.3. Електробезпека

Дія електричного струму на організм людини може бути тепловою, механічною, хімічною і біологічною. До теплових травм відносяться опіки, до механічних – розрив тканини, пошкодження кісток, до хімічних – електроліз, до біологічних порушення електричних процесів, властивих живій матерії, з якими пов'язана її життєдіяльність.

Змінний струм промислової частоти є найбільш небезпечним, оскільки викликає сильне скорочення м'язів і людина довший час може бути змушена знаходитись під напругою [3]. Безпечна величина змінного струму до 8мА, постійного – до 50мА. Збільшення частоти зменшує небезпеку ураження струмом. Найбільш небезпечним шляхом проходження струму через організм є шлях через серце, мозок, легені. Електричний опір внутрішніх органів у середньому становить 1000 Ом. Коли верхній шар шкіри сухий та чистий, то її електричний опір становить 10000Ом/см², тоді як при вологій шкірі всього 1000 Ом/см².

Приміщення за електробезпекою поділяються на:

- 1) безпечні;
- 2) приміщення з підвищеною небезпекою;
- 3) приміщення особливо небезпечні:

При ураженні електричним струмом перш за все необхідно звільнити потерпілого від впливу струму, не порушуючи при цьому правил техніки безпеки. У випадку зупинки дихання необхідно штучне дихання, поки воно не відновиться або поки не прибуде лікар.

Для уникнення ураження електричним струмом при виконанні робіт повинні дотримуватись усієї інструкції відносно вимірювальних приладів, заземлення електроустановок.

2.4. Протипожежні заходи при роботі

Пожежна безпека здійснюється за допомогою систем запобігання пожежі і систем пожежного захисту. До систем запобігання пожежі відносяться наступні: запобігання утворення в горючому середовищі джерел загорання, підтримка температури горючого середовища нижче максимально допустимої по горючості; зменшення визначального розміру горючого середовища нижче максимально допустимого по горючості. До систем пожежного захисту відносяться наступні: застосування негорючих речовин; ізоляція горючого середовища; запобігання розповсюдженню пожежі за межі місця загорання; застосування засобів пожежогасіння; застосування засобів повідомлення про пожежу [4].

Для захисту від пожежі в лабораторії знаходяться два порошкових вогнегасники, які можуть застосовуватись для гасіння легкозаймистих рідин та електроустановок.

2.5 Аналіз впливу виробничих умов на довкілля

Проаналізувавши умови праці і врахувавши всі потенціальні небезпеки можна зробити висновок що після прийняття всіх необхідних заходів захисту людей, в лабораторії є можливість працювати з установкою без особливих застережень з точки зору шкідливості як для людей так і для навколишнього середовища.

Висновки

Лабораторія металознавства, кафедри фізика металів, повністю відповідає нормативним вимогам та інструкціям по охороні праці. В лабораторії зроблено правильний вибір робочого місця, яке відповідає вимогам безпеки та виробничим умовам, проводиться своєчасний контроль за обладнанням; лабораторія забезпечена усім необхідним протипожежним обладнанням.

У лабораторії металознавства є спеціальна інструкція, в якій передбачені умови праці з конкретним апаратом. Дотримання вказаних правил і норм техніки безпеки, а також виконання заходів по охороні праці підвищує якість виконуваних робіт і продуктивність праці у лабораторії.

Список використаних джерел до додатку А

1. Яремко З. М. Методичні рекомендації до написання розділів «Охорона праці» у дипломних роботах бакалаврів і «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» у дипломних (кваліфікаційних) роботах спеціалістів і магістрів університету / З. М. Яремко, Я. В. Галаджун, І. Р. Муць, С. В. Тимошук, Р. С. Петришин, О. І. Третьак. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2013. –144 с.
2. Яремко З.М., Муць І.Р., Галаджун Я.В. Безпека життєдіяльності: короткий виклад та засоби контролю знань: навч. посібник за ред. проф. З. М. Яремка. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. –268 с.
3. Наливайко Н.В. Невідкладна допомога: короткий виклад і тестові завдання: навч. посібник / Н.В. Наливайко. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. –268 с.